

# **Grundlegende Untersuchungen zu einem neuentwickelten zweistufigen Trocken-Nass- Vergärungsverfahren**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der  
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten  
Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

**Marko Sieber**

aus Zschopau

Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. G. Busch
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. K. Schnitzlein
Tag der mündlichen Prüfung:	05.07.2012

Gewidmet

**Meiner Familie**

## Danksagung

Ich möchte mich bei den vielen Menschen bedanken, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, diese Arbeit zu vollenden.

Als erstes möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meinen Kindern, die mich viele Stunden entbehren mussten und dafür Verständnis hatten. Ich danke auch Hege Sieber, dass sie mir die Zeit für die intensive Forschungstätigkeit gelassen hat. Ich danke meinen Eltern, dass sie mir durch Zuspruch und Unterstützung das Studium und die Promotion ermöglicht haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Abfallwirtschaft der BTU Cottbus und der Prüfungskommission. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Busch für die Betreuung der Arbeit. Er hat mir die Freiheit gegeben, diese Arbeit zu beginnen und zu beenden. Seine Ratschläge und seine Unterstützung waren sehr hilfreich für mich. Ich danke auch Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schnitzlein für die Zweitbegutachtung und Frau Prof. Dr.-Ing. Ch. Dornack für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ich danke Frau Nickel, die als Laborantin die vielen Proben in sehr guter Qualität und Quantität analysiert hat und Herrn Klopsch, der die große Anzahl an Versuchseinrichtungen konstruiert und gebaut hat. Ohne ihr hohes Engagement wäre die Vielzahl der Versuche nicht möglich gewesen. Mein Dank gilt auch allen anderen Mitarbeitern und beteiligten Studenten des Lehrstuhls für die Unterstützung und Motivation.

Mein Dank gilt der Agrargenossenschaft Krieschow, der Agrar GmbH Altdöbern und der Rauschert Verfahrenstechnik GmbH für die kostenneutrale Bereitstellung von Material. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Röger und Frau Lindner für die Korrektur der Arbeit bedanken.

Über allem danke ich dem allmächtigen Gott, dass er mir die Kraft, die Ruhe und die Zeit für diese Arbeit geschenkt hat.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>Einführung</u></b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>Ziel- und Aufgabenstellung</u></b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b><u>Biologische Grundlagen der anaeroben Biogasgärung</u></b> .....	<b>3</b>
<b>3.1</b>	<b>Biologische Abbauvorgänge</b> .....	<b>3</b>
<b>3.2</b>	<b>Stofftransportmechanismen in/aus Zellen</b> .....	<b>5</b>
<b>3.3</b>	<b>Zusammensetzung von Biomasse</b> .....	<b>6</b>
<b>3.3.1</b>	<b><u>Kohlenhydrate</u></b> .....	<b>7</b>
3.3.1.1	Zucker.....	7
3.3.1.2	Stärke .....	8
3.3.1.3	Cellulose .....	9
3.3.1.4	Hemicellulose.....	10
3.3.1.5	Pektin.....	10
<b>3.3.2</b>	<b><u>Proteine</u></b> .....	<b>11</b>
<b>3.3.3</b>	<b><u>Lipide</u></b> .....	<b>13</b>
<b>3.3.4</b>	<b><u>Sonstige Inhaltsstoffe</u></b> .....	<b>14</b>
<b>3.4</b>	<b>Grundlagen der Biogasgärung</b> .....	<b>16</b>
<b>3.4.1</b>	<b><u>Einführung in die Biogasgärung</u></b> .....	<b>16</b>
<b>3.4.2</b>	<b><u>Wirkungsweise der Hydrolyse und Acidification</u></b> .....	<b>17</b>
<b>3.4.3</b>	<b><u>Wirkungsweise der Acetogenese und der Methanisierung</u></b> .....	<b>19</b>
<b>3.4.4</b>	<b><u>Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt</u></b> .....	<b>20</b>
<b>3.5</b>	<b>Die enzymatische Hydrolyse</b> .....	<b>21</b>
<b>3.5.1</b>	<b><u>Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen</u></b> .....	<b>21</b>
<b>3.5.2</b>	<b><u>Einflussfaktoren auf die enzymatische Hydrolyse</u></b> .....	<b>27</b>
3.5.2.1	Einfluss der Substratkonzentration .....	27
3.5.2.2	Einfluss der Enzymkonzentration.....	30
3.5.2.3	Einfluss von Inhibitoren .....	31
3.5.2.4	Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert) .....	32
3.5.2.5	Einfluss der Temperatur.....	32
3.5.2.6	Einfluss des Wassergehaltes .....	33
<b>3.5.3</b>	<b><u>Technische Einflüsse auf die Hydrolyse</u></b> .....	<b>34</b>
<b>3.5.4</b>	<b><u>Hypothesen der Wirkmechanismen der Hydrolyse bei der Vergärung</u></b> .....	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>Einflüsse auf die Methanisierung</b> .....	<b>36</b>

<b>3.7</b>	<b>Einflüsse auf das Gesamtsystem der Biogasgärung .....</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b><u>Verfahren zur Vergärung stapel- und schüttfähiger Feststoffe .....</u></b>	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>Übersicht .....</b>	<b>40</b>
<b>4.2</b>	<b>Bestehende einstufige Verfahren .....</b>	<b>41</b>
4.2.1	<u>Verfahren zur Nassvergärung .....</u>	42
4.2.1.1	Anlagen zur Verarbeitung landwirtschaftlicher Substrate .....	42
4.2.1.2	Verfahren zur Vergärung kommunaler und industrieller Abfälle .....	44
4.2.2	<u>Verfahren zur Trockenvergärung .....</u>	46
4.2.2.1	Verfahren zur Nutzung landwirtschaftlicher Substrate .....	46
4.2.2.2	Verfahren zur Behandlung von Abfällen .....	49
<b>4.3</b>	<b>Bestehende zweistufige Verfahren.....</b>	<b>52</b>
4.3.1	<u>Bestehende zweistufige Verfahren ohne Feststoffabtrennung.....</u>	52
4.3.2	<u>Bestehende zweistufige Verfahren mit Feststoffabtrennung.....</u>	54
<b>4.4</b>	<b>Zweistufige Trockenvergärungsverfahren .....</b>	<b>57</b>
4.4.1	<u>Zweistufige Anlagen mit batchweise Beschickung.....</u>	57
4.4.2	<u>Zweistufige Anlagen mit kontinuierlicher Beschickung.....</u>	61
<b>5</b>	<b><u>Neuentwicklung des zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahrens</u></b>	<b>67</b>
	.....	67
<b>5.1</b>	<b>Defizitanalyse der Vergärung von stapelfähigen Feststoffen .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2</b>	<b>Ziel der Verfahrensentwicklung.....</b>	<b>69</b>
<b>5.3</b>	<b>Entwicklungsschritte .....</b>	<b>70</b>
5.3.1	<u>Auswahl des Modellsubstrates.....</u>	70
5.3.2	<u>Auswahl des Verfahrens .....</u>	70
<b>6</b>	<b><u>Material und Methoden .....</u></b>	<b>72</b>
<b>6.1</b>	<b>Versuchsplanung.....</b>	<b>72</b>
<b>6.2</b>	<b>Aufbau der Versuchsanlagen .....</b>	<b>74</b>
6.2.1	<u>Charakterisierung des Einsatzmaterials.....</u>	74
6.2.2	<u>Aufbau der Batchversuchsanlage .....</u>	74
6.2.3	<u>Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Parallelversuche .....</u>	76
6.2.4	<u>Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Reihenversuche.....</u>	80
6.2.5	<u>Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Versuche mit</u> <u>konstantem pH-Wert .....</u>	83
6.2.6	<u>Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Versuche zum Einfluss</u> <u>der Salzkonzentration .....</u>	84

<b>6.3</b>	<b>Analysen .....</b>	<b>85</b>
6.3.1	<u>Analyseplan .....</u>	85
6.3.2	<u>Auswahl der Analysemethoden.....</u>	88
6.3.3	<u>Analysen .....</u>	89
6.3.3.1	Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (TS).....	89
6.3.3.2	Bestimmung des Glühverlustes (GV) .....	90
6.3.3.3	Berechnung des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS).....	90
6.3.3.4	Bestimmung des stoffspezifischen Aufschlusses nach van Soest <sub>mod</sub> .....	90
6.3.3.5	Bestimmung der Leitfähigkeit.....	93
6.3.3.6	Bestimmung des pH-Wertes .....	93
6.3.3.7	Bestimmung des Gehaltes an organischen Säuren .....	93
6.3.3.8	Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) .....	94
6.3.3.9	Bestimmung des Gehaltes an abfiltrierbaren Stoffen .....	95
6.3.4	<u>Fehler- und Verlustabschätzung in der Analytik und Versuchsdurchführung</u>	95
6.3.4.1	Fehler- und Verlustabschätzung bei der Versuchsdurchführung .....	95
6.3.4.2	Fehler- und Verlustabschätzung bei der Probenahme .....	97
6.3.4.3	Fehler- und Verlustabschätzung bei der Analytik.....	99
6.3.4.4	Zusammenfassende Fehler- und Verlustabschätzung.....	100
6.3.5	<u>Ermittlung der theoretischen Gasausbeute aus Maissilage .....</u>	100
<b>7</b>	<b><u>Ergebnisse und Diskussion</u> .....</b>	<b>103</b>
<b>7.1</b>	<b>Batchversuche .....</b>	<b>103</b>
7.1.1	<u>Versuchsbeobachtung .....</u>	103
7.1.2	<u>Versuchsergebnisse und Auswertung.....</u>	103
7.1.3	<u>Ableitung von Schlussfolgerungen für den kontinuierlichen Betrieb.....</u>	117
<b>7.2</b>	<b>Einfluss des Rücklaufverhältnisses bei den Pseudo-kontinuierlichen-Parallelversuchen .....</b>	<b>119</b>
7.2.1	<u>Versuchsbeobachtung .....</u>	119
7.2.2	<u>Versuchsergebnisse und Auswertung.....</u>	120
<b>7.3</b>	<b>Einfluss der Flüssigkeitsstromführung bei den Pseudo-kontinuierlichen-Reihenversuchen .....</b>	<b>131</b>
7.3.1	<u>Versuchsbeobachtung .....</u>	131
7.3.2	<u>Versuchsergebnisse und Auswertung.....</u>	132
<b>7.4</b>	<b>Einfluss des pH-Wertes .....</b>	<b>136</b>
7.4.1	<u>Versuchsbeobachtung .....</u>	136

7.4.2	<u>Versuchsergebnisse und Auswertung</u> .....	138
<b>7.5</b>	<b><u>Einfluss des Salzgehaltes</u></b> .....	<b>142</b>
7.5.1	<u>Versuchsbeobachtung</u> .....	142
7.5.2	<u>Versuchsergebnisse und Auswertung</u> .....	142
<b>8</b>	<b><u>Zusammenfassende Auswertung</u></b> .....	<b>149</b>
<b>8.1</b>	<b><u>Modellierungsansatz für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung</u></b> ....	<b>149</b>
8.1.1	<u>Kinetische Modellierung der Biogasproduktion</u> .....	149
8.1.1.1	Allgemeine Modellierungsansätze der Biogasgärung .....	149
8.1.1.2	Modellierungsansätze der Hydrolyse .....	152
8.1.2	<u>Modellierungsansatz für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung</u> .....	157
8.1.3	<u>Bestimmung der Hydrolysekonstanten der Batchversuche</u> .....	158
8.1.4	<u>Bestimmung der Hydrolysekonstanten der pseudo-kontinuierlichen</u> <u>Parallelversuche</u> .....	160
8.1.5	<u>Bestimmung der Hydrolysekonstanten der pseudo-kontinuierlichen</u> <u>Reihenversuchen</u> .....	162
8.1.6	<u>Auswertung der Hydrolysekonstanten</u> .....	163
<b>8.2</b>	<b><u>Praktische Umsetzung des Verfahrens</u></b> .....	<b>167</b>
<b>8.3</b>	<b><u>Ökonomische Abschätzung der Einzeleffekte</u></b> .....	<b>168</b>
<b>8.4</b>	<b><u>Abschätzung der Nachhaltigkeit des Verfahrens</u></b> .....	<b>173</b>
<b>8.5</b>	<b><u>Auswertung der Hypothesen</u></b> .....	<b>176</b>
<b>9</b>	<b><u>Fazit der durchgeführten Versuche und Ausblick</u></b> .....	<b>178</b>
<b>10</b>	<b><u>Zusammenfassung</u></b> .....	<b>181</b>

**Abkürzungen**

<b>Abkürzung</b>	<b>Langform</b>
A	Ausgangsmaterial
A <sup>#</sup>	aktiviertes Ausgangsmaterial
ADF	acid-detergent-fiber (Säure-Detergenzien-Faser)
ADL	acid-detergent-lignin (Säure-Detergenzien-Lignin)
APS	Anteil an organisch abbaubarem partikulärem Substrat
APS <sub>CSB</sub>	CSB-bezogener Anteil an organisch abbaubarem partikulärem Substrat
ATP	Adenosintriphosphat
BHKW	Blockheizkraftwerk
BSB <sub>5</sub>	Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
BTU Cottbus	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
C <sub>2</sub> -Säure	organische Säure mit 2 Kohlenstoffatomen (Essigsäure)
C <sub>5</sub> -Säure	organische Säure mit 5 Kohlenstoffatomen (Valeriansäure)
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glucose
CH <sub>4</sub>	Methan
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
E	Enzym
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
EA	Verbindung Ausgangsmaterial-Enzym
EA <sup>#</sup>	aktivierter Zustand Verbindung Ausgangsmaterial-Enzym
EA-EP <sup>#</sup>	aktivierter Zustand Verbindung Ausgangsmaterial-Enzym-Verbindung Produkt-Enzym
EGSB	expanded granular sludge bed
ele.	Elektrisch
EP <sup>#</sup>	aktivierter Zustand Verbindung Produkt-Enzym
FM	Frischmasse
FOS	flüchtige organische Säuren (Summe aus Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure)
FoTS	fermentierbare organische Trockensubstanz
GA	gut abbaubare Stoffe
GC	gas-chromatograph
GPS	Ganzpflanzensilage
GR	Glührest
GV	Glühverlust
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -Ionen	Hydronium-Ionen
HPLC	high-pressure-liquid-chromatograph
K	Geschwindigkeitskonstante
M <sub>0</sub>	Maissilage zu Versuchsbeginn
M <sub>6</sub>	Maissilage/Hydrolysefeststoff nach 6 Tagen Hydrolyse
M <sub>12</sub>	Maissilage/Hydrolysefeststoff nach 12 Tagen Hydrolyse
MA	mäßig abbaubare Stoffe
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
M <sub>r</sub>	Molekulargewicht
NaCl	Natriumchlorid
NAD <sup>+</sup>	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid (oxidierte Form)



NADH	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid (reduzierte Form)
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NDF	neutral-detergent-fiber (Neutral-Detergenzien-Faser)
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OH <sup>-</sup> -Ionen	Hydroxyd-Ionen
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt
P	Produkt
PID	proportional–integral–derivative
pK <sub>s</sub> -Wert	Säurekonstante
R	Rücklaufverhältnis
RV	Verdünnungsverhältnis
SGA	sehr gut abbaubare Stoffe
TAC	Total anorganische Carbonate
TS	Trockensubstanzgehalt
TSk	korrigierter TS-Gehalt
UASB	upflow anaerobic sludge blanket (spezieller Schlammbedreaktor)
van-Soest-Analyse <sub>mod</sub>	modifizierter stoffspezifischer Aufschluss nach van Soest

**Symbole**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
A	Substratkonzentration	[mmol/l]
A <sub>0</sub>	Anfangskonzentration Substrat	[mmol/l]
B	spezifische Respirationsrate	
c <sub>max</sub> (CSB)	maximal erreichbare CSB-Konzentration in der Flüssigkeit	[g <sub>CSB</sub> /l]
c <sub>max</sub> (FOS)	maximal erreichbare FOS-Konzentration in der Flüssigkeit	[g <sub>FOS</sub> /l]
c <sub>NaOH</sub>	Konzentration Natronlauge	[mol/l]
c <sub>Phosphor</sub>	Phosphorkonzentration	[mg/l]
c <sub>Salz</sub>	Salzkonzentration	[g/l]
d ; d <sub>S</sub>	(maximaler) Partikeldurchmesser	[mm]
dP	Änderung der Produktkonzentration	[mmol/l]
Dt	Zeiteinheit	[s]
dY <sub>CSB</sub>	Differenz CSB	[%]
E	Eulersche Zahl	
E	rücklaufbezogene Energie	[kWh/t <sub>oTS(18d)</sub> ]
E <sub>0</sub>	Anfangskonzentration Enzym	[mmol/l]
EA	Konzentration Enzym-Substrat-Komplex	[mmol/l]
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie	[J/mol]
FOS	Konzentration organischer Säuren auf der Basis Essigsäure	[g/l]
FoTS:	fermentierbare organische Trockensubstanz	[Nm <sup>3</sup> /kg <sub>oTS</sub> ]
G	Mindestprobemenge	[kg]
G	Normalfallbeschleunigung	[m/s <sup>2</sup> ]
GR <sub>nE</sub>	Glührest nach Extraktion	[g/kg <sub>TS</sub> ] ; [Ma-%]
H	Förderhöhe	[m]
I	Konzentration des Inhibitors	[g/l ; mol/l]
K	Geschwindigkeitskonstante	[mmol/l]
K	Rücklaufkonstante	[kg*d <sup>2</sup> /l]
k <sub>1</sub>	Bildungskonstante EA-Komplex	[l/mmol*s]
k <sub>-1</sub>	Zerfallskonstante EA-Komplex in E und A	[1/s]
k <sub>2</sub>	Produktbildungskonstante	[1/s]
K <sub>Ausbeute,CSB</sub>	Ausbeute-Konstante (CSB-bezogen)	[g <sub>CSB</sub> *l/(d*(kg <sub>oTS</sub> ) <sup>2</sup> )]
k <sub>CSB max</sub>	Lösungskonstante für maximale CSB-Konzentration	[g <sub>CSB</sub> /kg <sub>oTS</sub> Maissilage]
k <sub>FOS max</sub>	Bildungskonstante für maximale FOS-Konzentration	[g <sub>FOS</sub> /kg <sub>oTS</sub> Maissilage]
K <sub>h</sub>	Hydrolysekonstante	[d <sup>-1</sup> ]
K <sub>H, max</sub>	maximale Hydrolysekonstante	[d <sup>-1</sup> ]
K <sub>I</sub>	Inhibitionskonstante	
K <sub>m</sub>	Michaelis-Menten-Konstante	[mmol/l]
K <sub>S</sub>	MONOD-Konstante (Halbsättigungskonstante)	[g/l ; mol/l]
k <sub>s</sub>	oberflächenbasierte Hydrolysekonstante	[(cm/d)/(g <sub>Bakterien</sub> /cm <sup>3</sup> )]
k <sub>sbk</sub>	oberflächenbasierte Hydrolysekonstante	[kg/m <sup>2</sup> d]
k <sub>Verdünnung</sub>	Verdünnungskonstante	[kg <sub>oTS</sub> /l]
K <sub>X</sub>	Hydrolysesättigungskonstante	[kg <sub>CSB,S</sub> / kg <sub>CSB,B</sub> ]
Lf	Leitfähigkeit	[mS/cm]
M <sub>Ac</sub>	Molare Masse Essigsäure	[g/mol]

$m_{\text{Einwaage}}$	Einwaage Probe zu Beginn der Analytik	[g]
$m_{\text{fr}}$	Masse der frischen Probe	[g]
$m_{\text{gl}}$	Masse Schale inkl. geglühte Probe	[g]
$m_{\text{nKE}}$	Masse des Tiegels mit trockener Probe nach Kaltextraktion	[g]
$m_{\text{nNHE}}$	Masse des Tiegels mit trockener Probe nach neutraler Heiextraktion	[g]
$m_{\text{nSHE}}$	Masse des Tiegels mit trockener Probe nach saurer Heiextraktion	[g]
$m_{\text{oTS, Input;}}$	oTS Substratmasse zu Hydrolysebeginn	[kg]
$m_{\text{oTS, Substrat}}$	Masse Schale	[g]
$m_{\text{TARA}}$	Masse des leeren Tiegels	[g]
$m_{\text{tr}}$	Masse Schale inkl. getrockneter Probe	[g]
$P$	Produktkonzentration	[mol/l] ; [mg/l]
$P$	Leistungsbedarf der Pumpe	[kW]
$p$	wirksamer Förderdruck	[Pa]
$Q$	Durchfluss	[m <sup>3</sup> /h]
$R$	universelle Gaskonstante	[J/K*mol]
$R$	Rücklaufverhältnis	[l/kg <sub>oTS</sub> *d]
$R_0$	Partikelradius zum Zeitpunkt 0	[m]
$r_m$	Massenreduktion oTS	[Ma-%]
$r_{\text{mS}}$	maximale spezifische Hydolysrate	[d <sup>-1</sup> ]
$r_s$	Substratverbrauchsrate	[kg <sub>oTS</sub> /m <sup>3</sup> *d] ; [%/h] ; [kgCSB/m <sup>3</sup> *d]
$RV$	Verdünnungsverhältnis	[l/kg <sub>oTS</sub> , Maissilage]
$r_x$	reale bakterielle Wachstumsrate	[(h) <sup>-1</sup> ]
$S$	Substratkonzentration	[g/l] ; [mol/l] ; [kg <sub>oTS</sub> /m <sup>3</sup> ]
$S$	Konzentration organisches Material im Reaktor	[g/l]
$S_0$	Substratkonzentration zum Beginn des Prozesses	[g/l] ; [mol/l]
$S_{\text{aerob}}$	Fehler aus aerobem Umsatz	[%]
$S_{\text{Dampf}}$	Fehler aus Verlusten org. Dampfphase	[%]
$S_F$	Konzentration organisches Material im Zulauf	[g/l]
$S_{\text{Prozess}}$	Fehler aus Rücklaufmenge	[%]
$S_t$	Substratkonzentration an Zeitpunkt t	[g/l]
$T$	Temperatur	[K]
$T$	Zeit	[d]
$t_0$	Zeitpunkt 0	[d]
$t_t$	Zeitpunkt t	[d]
$v_0$	Anfangsgeschwindigkeit der enzymatischen Reaktion	[mmol/l*s]
$V_{\text{Flüssigkeit}}$	Volumen Verdünnungsflüssigkeit	[l]
$V_{\text{NaOH}}$	Verbrauch Natronlauge bei der Titration	[ml]
$V_{\text{Probe}}$	Analysevolumen Flüssigkeit	[ml]
$V_{\text{Rücklauf}}$	Volumenstrom Methanreaktorablaufflüssigkeit in die Hydrolyse	[l/d]
$W$	Substrattrockenmasse	[g <sub>TS</sub> ]
$X$	Mikroorganismenkonzentration	[g <sub>Bakterien</sub> /cm <sup>3</sup> ]
$XA:$	Rohascheanteil	[g/kg <sub>TS</sub> ]

$X_B$	Bakterienkonzentration	$[\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3]$
$XF$ :	Rohfaseranteil	$[\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}]$
$X_S$	Substratkonzentration	$[\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3]$
$Y_{\text{CSB}}$	CSB-Ausbeute	$[\text{g}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS, Input}}]$
$Y_{\text{CSB,max}}(t)$	maximal mögliche CSB-Ausbeute im Zeitraum t	$[\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}]$
$Y_{\text{P/S}}$	Produktausbeute	
$Y_{\text{X/S}}$	Biomasseausbeute	
$\mu$	spezifische Wachstumsrate	$[\text{h}^{-1}] ; [\text{d}^{-1}]$
$\mu_{\text{max}}$	maximale spezifische Wachstumsrate	$[\text{h}^{-1}] ; [\text{d}^{-1}]$
$\delta$	Dicke der Bakteriensicht	$[\text{mm}]$
$\eta$	Abbaugrad $[\text{kg}/\text{kg}]$ ; Wirkungsgrad	$[\text{kg}/\text{kg}] ; [-]$
$\rho ; \rho_S$	Substratdichte	$[\text{g}_{\text{TS}}/\text{cm}^3] ; [\text{kg}/\text{m}^3]$
$\rho$	Dichte des zu fördernden Mediums	$[\text{kg}/\text{dm}^3]$
$\rho_B$	Bakteriendichte	$[\text{1}/\text{cm}^3]$
$\tau$	Verweilzeit	$[\text{d}]$

## 1 Einführung

In Deutschland fallen jährlich ca. 7,8 Mio. Tonnen biogene Abfälle, bestehend aus je ca. 50 % Bioabfällen und Grünschnitt an [UBA 2011]. Die gut vergärbaren Bioabfälle besitzen ein Biogaspotenzial von  $80 \dots 120 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{FM}}$  [Schattauer, Weiland 2006]. Bei konservativer Berechnung beträgt das Methangaspotenzial der Bioabfälle dabei ca. 200 Mio.  $\text{m}^3/\text{a}$ , das entspricht ca. 650 Mio.  $\text{kWh}_{\text{ele}}/\text{a}$ .

Die Nutzung von Abfällen in Biogasanlagen ist eine komplexe Angelegenheit. Einerseits sind Abfälle generell mit Störstoffen belastet, die, je nach eingesetzter Technik, Anlagenaggregate beschädigen oder sogar zerstören können. Andererseits ist die Zusammensetzung der Abfälle höchst inhomogen und schwankt in Qualität und Quantität jahreszeitlich sehr stark, was zu Problemen mit der Vergärungsbiologie führen kann. Daher werden weniger als 10 % der Abfälle zur anaeroben energetischen Verwertung genutzt [UBA 2011].

Biologisch leicht abbaubare Abfälle, wie z. B. Speiseabfälle, Marktabfälle, z. T. Bioabfälle, besitzen ein hohes Versäuerungspotential und gefährden in herkömmlichen Vergärungsanlagen die Prozessstabilität, so dass diese Anlagen mit niedrigen Raumbeladungen betrieben werden.

Am Lehrstuhl Abfallwirtschaft der BTU Cottbus wurde ein zweistufiges Trocken-Nass-Vergärungsverfahren entwickelt mit dem Ziel, leichtabbaubare, schüttfähige Rest- und Abfallstoffe in einem mechanisch robusten, prozessstabilen Verfahren zu Biogas zu vergären. Das Verfahren wurde unter dem Aktenzeichen PTC/DE2005/001990 patentiert.

In dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur Stoffstromführung durchgeführt und ausgewertet mit dem Ziel, eine grundlegende Vorstellung von den Einflussfaktoren auf den biologischen Abbauprozess zu erhalten.

## **2 Ziel- und Aufgabenstellung**

Ziel dieser Arbeit ist die grundlegende Beschreibung des zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahrens, wie es am Lehrstuhl Abfallwirtschaft der BTU Cottbus entwickelt wurde. Es sollen die hauptsächlichen Einflussfaktoren der Stoffströme auf die Abbaugeschwindigkeit und die Gesamtausbeute untersucht und in einem Modell dargestellt werden. Resultierend aus den Ergebnissen wird eine Prozessoptimierung durchgeführt, um eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute zu bestimmen.

Da, wie in 1 beschrieben, Abfälle im Allgemeinen sehr inhomogen und somit vergleichende wissenschaftliche Untersuchungen sehr schwierig sind, wird Maissilage als Modellsubstanz für die Versuche verwendet.

Die Untersuchungen fanden in mehreren zweistufigen Technikumsvergärungsanlagen statt, bei denen die stapelfähigen Feststoffe zunächst in einem Perkulationsreaktor hydrolysierten. Das so entstandene Hydrolysat wurde in einer separaten Methanstufe zu Methangas umgesetzt, wobei die Methanstufe nicht Gegenstand der Optimierung war, sondern es sich dabei lediglich um eine Senke für die in der Hydrolyse extrahierten bzw. produzierten organischen Stoffe handelt. Im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchung stand die Hydrolyse.

Durch die experimentellen Arbeiten sollen folgende Parameter näher bestimmt werden:

- Leistungsfähigkeit der Hydrolyse durch Optimierung der Rücklaufmenge
- Leistungsfähigkeit der Hydrolyse durch Optimierung der Stromführung mehrerer Perkolatoren
- Ermittlung des optimalen pH-Wertes für die Hydrolyse
- Einfluss der Salzkonzentration auf den Hydrolyseprozess

Auf Basis der experimentellen Daten soll im Rahmen der Arbeit eine Optimierung der Hydrolyse beim zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahren durchgeführt werden.

### **3 Biologische Grundlagen der anaeroben Biogasgärung**

#### **3.1 Biologische Abbauvorgänge**

In der Natur gibt es einen ständigen Kreislauf zwischen Aufbau und Abbau von Biomasse, der durch die Aufnahme, den Umbau und die Abgabe von Stoffen durch verschiedene Organismen gekennzeichnet ist. Dabei werden neben den organischen Stoffen auch Energie und Informationen durch die betreffenden Organismen aufgenommen.

Biomasse wird prinzipiell über zwei Wege synthetisiert, wobei in die autotrophe (Umsetzung von Kohlendioxid, einem Reduktionsmittel und Energie zu organischen Stoffen) und die heterotrophe Assimilation (Umbau von aus der Umwelt aufgenommenen organischen Stoffen zu organismuseigenen Stoffen) unterschieden wird.

Die bekannteste Form der autotrophen Assimilation ist die Photosynthese, bei der, vereinfacht ausgedrückt, aus Kohlendioxid und Wasser Biomasse synthetisiert wird. Als Energiequelle wird dabei Licht verwendet. Daher bezeichnet man diese Form auch als photoautotrophe Assimilation. Bei der chemoautotrophen Assimilation nutzen Bakterien die Energie aus einer chemischen Reaktion, indem sie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel- oder Eisen(II)-Ionen als Reduktionsmittel einsetzen.

Bei der heterotrophen Assimilation werden organismusfremde Stoffe von einem Organismus aufgenommen und in organismuseigene Stoffe umgesetzt, wobei immer Energie in Form von ATP freigesetzt wird. Im Stoffkreislauf kann es dabei zu mehreren Assimilationsvorgängen derselben organischen Bausteine kommen, wobei immer nur ein Teil der gespeicherten Energie in Form von Wärme genutzt wird. Eine vollständige energetische Nutzung der organischen Verbindungen ist jedoch nicht möglich, da ein Teil für den Zellaufbau genutzt wird [Scherer 2001]. Die in den organismuseigenen Zellen gespeicherte Energie in Form von Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten kann dann für weitere natürliche Assimilations- und Dissimilationsvorgänge genutzt werden.

Bei der Dissimilation wird die in der Zellmasse bzw. in den Organismen gebundene Energie in Form von ATP und Wärme freigesetzt. Diese Reaktion des katabolischen Stoffwechsels wird als aerobe Atmung oder anaerobe Gärung bezeichnet.

Bei der aeroben Atmung werden die energiereichen organischen Stoffe unter Nutzung des Elektrodenakzeptors Sauerstoff und unter Freisetzung von in ATP gebundener Energie bzw. Wärme in Kohlendioxid und Wasser vollständig abgebaut. Diese Form der Dissimilation liefert den höchsten Energiegewinn und ist daher in der Natur sehr häufig. Eine Gärung findet statt, wenn kein externer Elektrodenakzeptor zur Verfügung steht. Als Elektrodenakzeptoren dienen dabei interne Akzeptoren wie z. B. Pyruvat, Acetyl-CoA oder Oxoniumionen. Der Abbau ist dann meist unvollständig und die Abbauprodukte werden ausgeschieden. Sie können als energiereiche Substrate von anderen Organismen weiter genutzt werden. [Campbell, Reece 2003]

Eine Dissimilation kann generell nur ablaufen, wenn die Gibbssche Reaktionsenthalpie negativ ist, d. h. Energie freigesetzt wird. Als wesentlicher Unterschied zwischen der Atmung und der Gärung gelten die Abbauprodukte und der aus der Dissimilation resultierende Energiegewinn.

Bei der Atmung wird die Biomasse (Beispiel Glucose) vollständig in Kohlendioxid und Wasser abgebaut, enthaltene Nährstoffe werden ebenfalls dem Stoffkreislauf zugeführt. Aus 1 mol Glucose werden ca. -2870 kJ Energie frei, diese wird zu ca. 60 % in Wärme und zu ca. 40% in verwertbares ATP umgesetzt, was 38 ATP (-1100 kJ) entspricht [Kutzner, Jäger 1994].

Die anaerobe Gärung wird meist anhand der Endprodukte bewertet. Bekannt sind z. B. alkoholische Gärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, Essigsäuregärung und Biogasgärung.

Bei der in dieser Arbeit betrachteten Biogasgärung verbleiben aus 1 mol Glucose lediglich 2 ATP (-58 kJ). Daraus wird deutlich, dass für den Zellaufbau relativ wenig Energie zur Verfügung steht, was auch die deutlich geringere Wachstumsgeschwindigkeit von anaeroben Bakterien gegenüber aeroben Bakterien erklärt. [Thauer et al. 1977; Thauer u. Morris 1984]

Wichtig ist, dass die enzymatisch katalysierte Hydrolyse durch den geringen Energiegewinn bei der anaeroben Gärung nicht beeinflusst wird, da die



hydrolytischen Enzyme in der Regel ohne besonderen Energieverbrauch die Polymere spalten [Adney et al. 1991].

[Kapitel zusammengefasst aus: Campbell, Reece 2003; Scherer 2001]

### **3.2 Stofftransportmechanismen in/aus Zellen**

Lebewesen können aufgrund des Stofftransportes durch die Zellwände bzw. Membranen nur solche Stoffe aufnehmen, die entweder in der wässrigen Flüssigkeit um die Zellen gelöst, klein genug sind, um in die Zellen direkt aufgenommen zu werden oder die gasförmig sind. In der Natur sind die meisten Stoffe aber polymolekular und schwer wasserlöslich bzw. durch wasserunlösliche Strukturen geschützt (z. B. Ligno-Cellulose-Komplex). Daher muss zunächst eine enzymatische Spaltung dieser Stoffe erfolgen.

Die so gebildeten Monomere, Wasser, Ionen u. a. Stoffe, werden von den Mikroorganismen durch unterschiedliche Transportsysteme aufgenommen. Es werden der passive und der energieverbrauchende aktive Transport unterschieden.

Der einfachste passive Transport ist die Osmose von Wasser. Die Membran von Bakterien ist durchlässig für Gase und Wasser, gegenüber Ionen und polaren Verbindungen bildet sie eine Barriere, die nur durch entsprechende Proteine durchbrochen werden kann. Die Osmose wird von Mikroorganismen zur Aufrechterhaltung der Körperform benutzt, wobei die Zelle durch Zellwand und Kapsel gegen ein Platzen geschützt ist. Durch die Osmose wird der Druck in der Zelle erhöht. Sie stellt damit die treibende Kraft der Zellteilung dar. [Jahn 2000]

Gase und einige lipophile Stoffe, wie z. B. Ethanol, diffundieren hingegen mithilfe von kanalbildenden, wassergefüllten Proteinen durch die Cytoplasmamembran hindurch. Zum Teil wird die Diffusion auch durch spezielle Transportproteine beschleunigt, so dass bei dieser erleichternden Diffusion Stoffe, wie z. B. Glucose, schnell in großer Anzahl in die Zelle geschleust werden können. [Nethe-Jaenchen 2000; Hirsch-Kauffmann, Schweiger 2000]

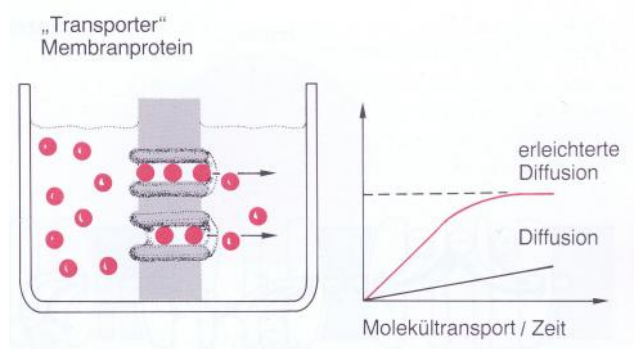


Abbildung 3-1: Erleichterter Transport von Glucose durch die Zellmembran [Hirsch-Kauffmann, Schweiger 2000]

Beim aktiven Transport hingegen, werden Stoffe und Ionen entgegen der Konzentration transportiert. Verschiedene Zucker, Aminosäuren, organische Säuren und anorganische Ionen werden auf diese Weise durch die Zellmembran geschleust. Spezifische Proteine nehmen die Stoffe auf und „pumpen“ diese unter Verbrauch von ATP oder der Energie des Ionengradienten in die Zelle oder aus ihr heraus. Die bekannteste Form ist die  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Pumpe. [Campbell, Reece 2003]

### 3.3 Zusammensetzung von Biomasse

Der grundlegende Ausgangsstoff für die Biogasgärung ist Biomasse, die aus allen Bereichen des Lebens (Bacteria, Archaea, Protista, Plantae, Fungi und Animalia) stammen kann. Grundsätzlich sind alle Lebewesen aus Zellen aufgebaut, welche wiederum aus verschiedensten Makromolekülen bestehen. [Campbell, Reece 2003]

Die häufigsten Makromoleküle der Zelle sind die kettenförmigen Kohlenhydrate, die Proteine sowie die hydrophoben Lipide. In Zellen sind weiterhin andere organische und anorganische Stoffe enthalten.

Für die anaerobe Biogasgärung wird größtenteils Pflanzenmasse verwendet. Der Anteil an anderer Biomasse ist im Garten- und Küchenabfall (braune Tonne) nicht relevant [Fischer et al. 2001]. Als nachwachsende Rohstoffe werden aufgrund der Energiebilanz nur Pflanzen verwendet. Lediglich Klärschlamm und z. T. verpackte Lebensmittel und Produktionsreste enthalten auch andere Fraktionen (z.B. Bakterien, Fleisch, Störstoffe) in nennenswerten Mengen.

### 3.3.1 Kohlenhydrate

Die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst die verschiedenen Zucker sowie die daraus resultierenden Polymere.

#### 3.3.1.1 Zucker

Der einfachste Zucker ist ein Monosaccharid, ein Einfachzucker mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, deren Anzahl für die Nomenklatur wichtig ist. Die Summenformel ist ein Vielfaches von  $\text{CH}_2\text{O}$ . Das Molekül besitzt eine Carboxyl- und mehrere Hydroxylgruppen und ist sehr gut wasserlöslich. Die Lage der Carboxylgruppe bestimmt die Art des Monosaccharides. Man unterscheidet zwischen Aldosen (Carboxylgruppe am Ende, z. B. Glucose) und Ketosen (z. B. Carboxylgruppe in der Mitte, z. B. Fructose). Das häufigste Monosaccharid ist die Hexose (6-C-Atome), Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), die in wässriger Lösung als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose vorliegt.

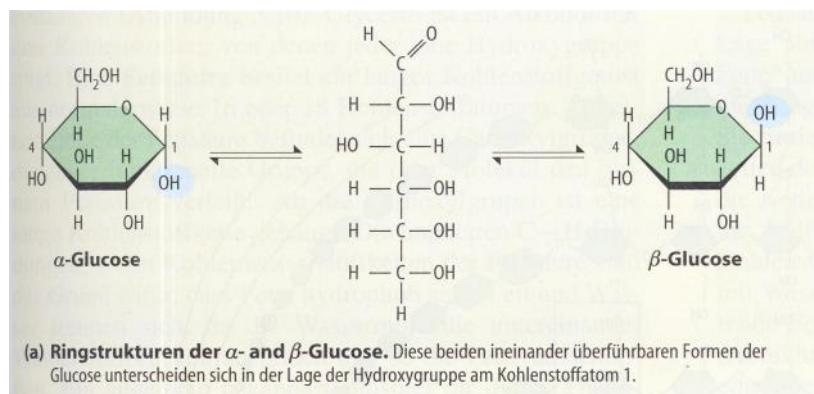


Abbildung 3-2:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose [Campbell, Reece 2003]

Disaccharide entstehen über eine glykosidische Bildung von zwei Monosacchariden unter Abspaltung von Wasser. Die als Malzzucker bekannte Maltose ist eine Verbindung von zwei Glucose-Molekülen. Der Rohrzucker Saccharose hingegen, entsteht aus der Verbindung von Glucose und Fructose. Der Milchzucker Lactose ist eine Verbindung von Glucose und Galactose.

Sind mehr als zwei Zucker miteinander verbunden, nennt man diese Moleküle Oligosaccharid. Werden dagegen sehr viele Zucker verbunden, bezeichnet man

diese Verbindung als Polysaccharide. Diese können sowohl als Energiespeicher als auch als Stützmaterial in Zellen fungieren.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.1.2 Stärke

Das wichtigste Polymer, das vollständig aus Glucosemonomeren besteht, ist die Stärke. Sie liegt in der linearen Form, der Amylose oder der verzweigten Form, dem Amylopektin vor. In den Stärkekörnern der Pflanzen kommt Stärke zu ca. 20..30 % als Amylose und zu ca. 70...80 % als Amylopektin vor. Es gibt aber auch Maissorten, deren Stärke bis zu 80 % Amylose enthält.

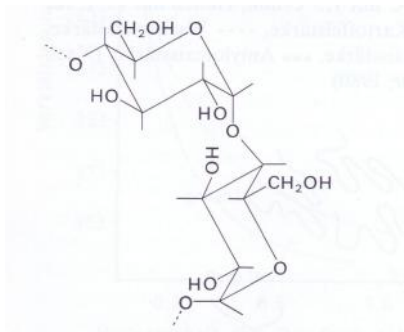
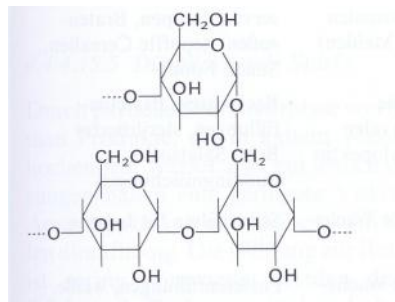


Abbildung 3-3: Amylose



Amylopektin [Belitz, Grosch 1992]

Stärke kann durch das Enzym Amylase hydrolytisch gespalten werden. Es gibt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen. Die  $\alpha$ -Amylasen spalten Amylose zunächst in Oligosaccharide mit 6...7 Glucoseeinheiten. Amylopektin wird wahllos gespalten. Die Verzweigungsstellen werden übersprungen. Die entstehenden Oligosaccharide werden mit zunehmender Reaktionszeit weiter zu  $\alpha$ -Maltose gespalten.

Die  $\beta$ -Amylasen spalten vom freien Kettenende her jeweils ein Maltosemolekül ab. Somit kann nur Amylose komplett hydrolysiert werden, da die Verzweigungen des Amylopektins die Reaktion zum Erliegen bringen.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.1.3 Cellulose

Das Polysaccharid Cellulose ist eine Verbindung aus  $\beta$ -Glucose. Sie ist der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände. Jährlich werden in der Natur bis zu  $10^{11}$  Tonnen Cellulose produziert. Es ist somit die häufigst vorkommende organische Verbindung auf der Erde. [Campbell, Reece 2003]

Der Polymerisierungsgrad von Cellulose beträgt 1.000...14.000 Moleküle. Sie kann amorph und monoklin kristallisiert vorkommen, wobei der kristalline Anteil in der Natur ca. 60 % beträgt. Cellulose ist wasserunlöslich und quillt auch nur sehr gering auf. In der Natur kommt Cellulose sehr häufig zusammen mit Hemicellulose, Pektin und Lignin vor und bildet dann den sogenannten Ligno-Cellulose-Komplex. [Campbell, Reece 2003]

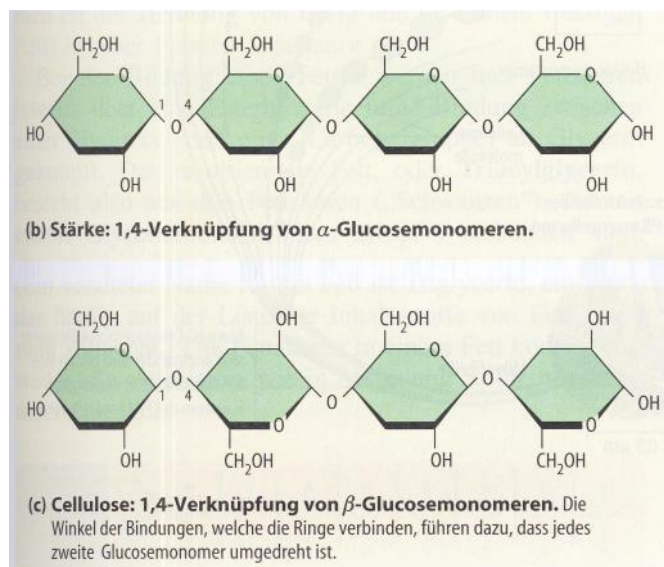


Abbildung 3-4: Ausschnitt aus einer Cellulosekette mit Glucoseeinheiten [Campbell, Reece 2003]

Die Hydrolyse der Cellulose ist sehr kompliziert, da sie wasserunlöslich und mikrokristallin vorliegt. Verschiedene Mikroorganismen produzieren Cellusomen, die bei Isolierung in Enzyme zerfallen. Diese spalten dann die Cellulose in drei Schritten. Die Endo- bzw. Exo-1,4-  $\beta$ -Glucanasen hydrolysieren zunächst die Cellulose in Cellobiose. Da die Enzyme durch dieses Produkt aber gehemmt wird, muss die Cellobiose durch Cellobiase zu  $\beta$ -Glucose abgebaut werden. Die Cellobiase unterliegt aber auch einer Produktinhibierung, so dass die Glucose schnell abgeführt werden muss. [Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.1.4 Hemicellulose

Hemicellulose ist ein Oberbegriff von verschiedenen Substanzen, die sich in die Räume zwischen den Cellulosefibrillen einlagern. Beispiele für Hemicellulosen sind Xyloglucane (Vorkommen u. a. in Äpfeln, Kartoffeln, Bohnen), Arabinoxylane (Vorkommen u. a. in Weizen und Roggen) und -Glucane (Vorkommen u. a. in Gerste und Hafer).

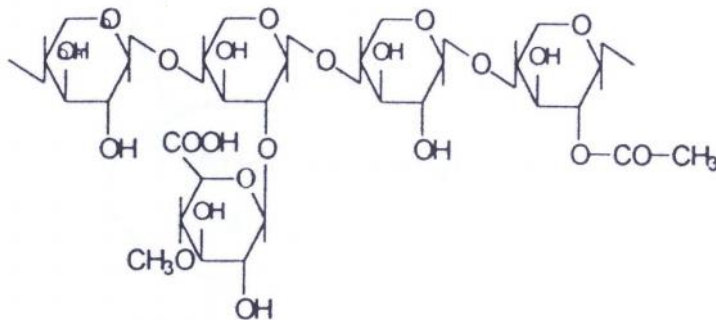


Abbildung 3-5: Beispiel für Hemicellulose (xylanhaltig) [Fischer et al. 2001]

Je nach vorkommender Hemicelluloseart werden diese auch durch spezifische Endo- und Exo-Hydrolasen gespalten. Beispiele für die Enzyme sind Endo-1,4- -D-Xylanase und Endo-1,5- -L-Arabinase. Diese Enzyme kommen häufig vergesellschaftet mit Cellulasen vor.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.1.5 Pektin

Pektin ist in Pflanzen weit verbreitet. Es kann bis zu 40 % der Trockenmasse betragen und besteht aus verknüpfter -D-Galacturonsäure. Pektin enthält aber auch L-Rhamnose, D-Glactane, L-Arabinane und Aribinogalactane als kovalente Bindungsgruppen. Pektine sind bei einem pH-Wert von 3...4 stabil. Darunter erfolgt die Hydrolyse der Glykosidbindung, darüber die Spaltung der Glykosidbindung durch Elimination. Im alkalischen Bereich werden auch die Esterbindungen aufgebrochen.

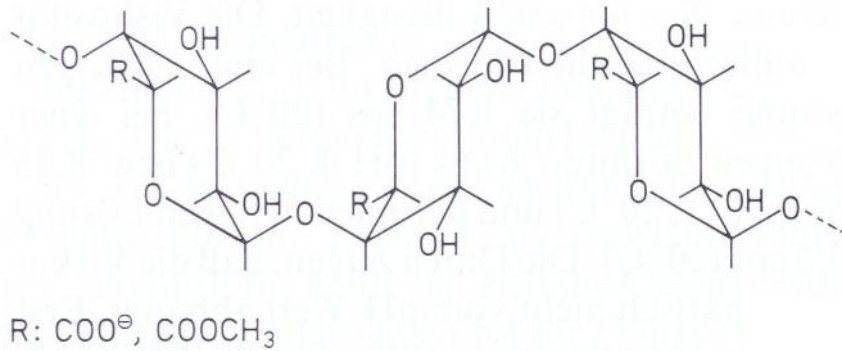


Abbildung 3-6: Ausschnitt aus einer Polygalakturonsäurekette [Belitz, Grosch 1992]

Pektine werden durch verschiedene Enzyme gespalten. Die in Pflanzen und bei Mikroorganismen verbreitet vorkommenden Pektinesterasen demethylieren sie zu Pektinsäure. Hydrolasen und Lyasen hingegen spalten die glykosidische Bindung. Die Polygalacturonasen werden von Pflanzen und Mikroorganismen produziert, besitzen ein pH-Optimum von 5,0...6,5 und werden durch NaCl aktiviert. Pektin- und Pektatlyasen werden nur durch Mikroorganismen produziert, besitzen ein pH-Optimum von 8,5...9,5 und werden durch Ca<sup>+</sup>-Ionen aktiviert. [Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.2 Proteine

Proteine sind die höchstentwickelten Polymermoleküle der Natur. Sie bestehen aus einer oder mehreren Polypeptidketten, die spezifisch geformt oder gefaltet sind. Polypeptidketten ihrerseits sind die Polymere von verschiedenen Aminosäuren, wobei die Kombinationsmöglichkeiten aus den 20 Aminosäuren und der Kombination aus verschiedenen Polypeptidketten extrem hoch sind.

Es werden vier Strukturebenen unterschieden. Die Primärstruktur beschreibt die Abfolge der Aminosäuren. Die Sekundärstruktur kennzeichnet die Windungen und Falten der Polypeptidketten, die aus den Wasserstoffbrücken innerhalb des Proteins herrühren. Die Sekundärstrukturmuster in Form von Stäben ( -Helices) und Platten ( -Faltblätter) werden in der Tertiärstruktur mittels hydrophober Wechselwirkungen und Disulfidbindungen räumlich angeordnet. Die Quartärstruktur beschreibt die Gesamtstruktur des Proteins aus mehreren Polypeptidketten.



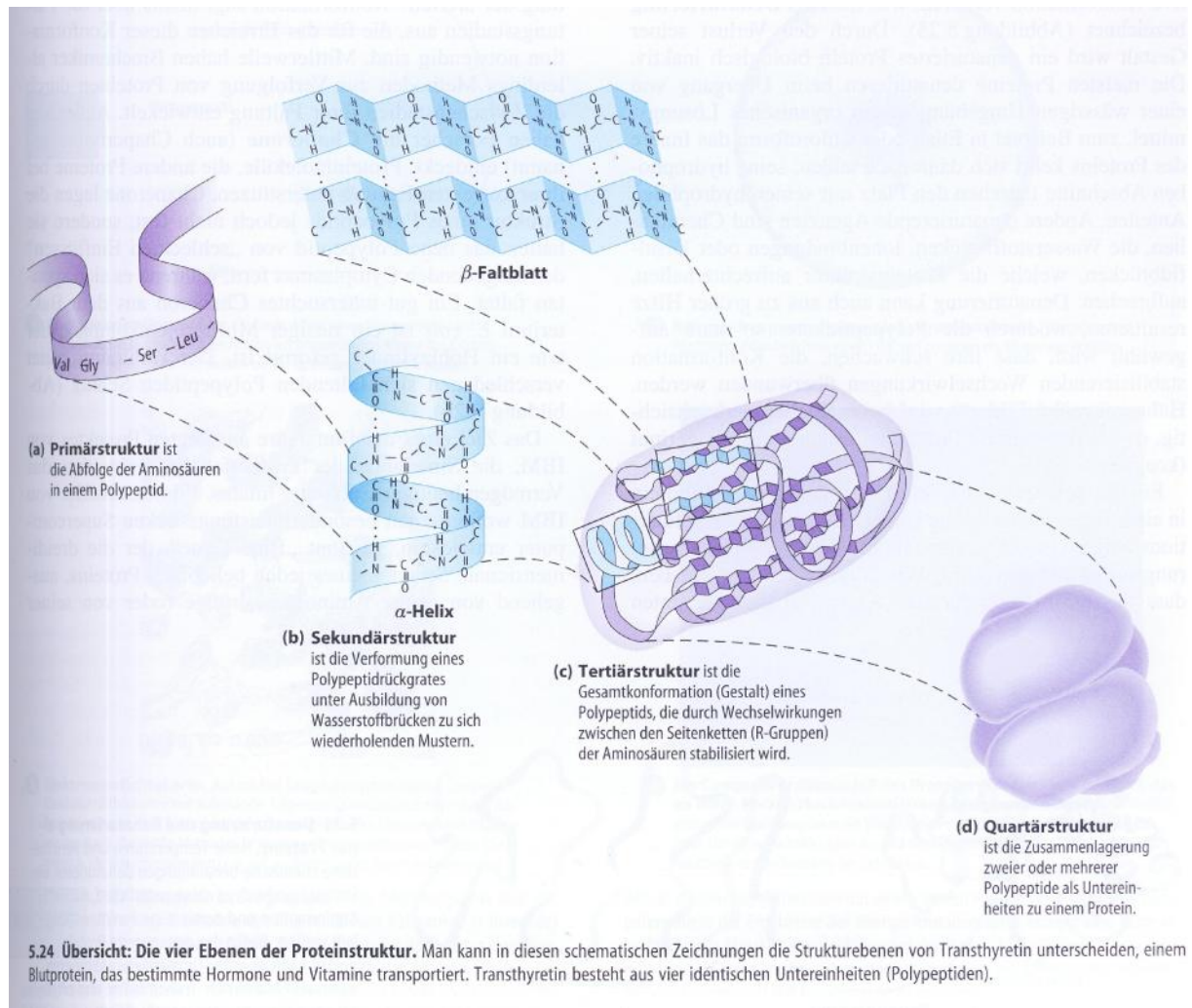


Abbildung 3-7: Strukturebenen der Proteine [Campbell, Reece 2003]

Aufgrund der Aminosäuresequenzen nimmt das Protein eine charakteristische Konformation (3-D-Gestalt) an, die die Funktion bestimmt. Die Form und Funktion von Proteinen sind dabei sehr vielschichtig. So gibt es Strukturproteine (z. B. Haare, Horn, Sehnen), Speicherproteine (z. B. Hühnereiweiß, pflanzliche Proteine), Transportproteine (z. B. Hämoglobin, Proteine in der Zellmembran), hormonelle Proteine, Rezeptorproteine, kontaktile Proteine, Abwehrproteine und enzymatische Proteine.

[Kapitel zusammengefasst aus Campbell, Reece 2003]

Aufgrund der großen Vielfalt an Proteinen sind auch die enzymatischen Reaktionen sehr unterschiedlich. Abbildung 3-8 gibt einen Überblick über verschiedene Spaltungsreaktionen.



EC-Nr. <sup>a</sup>	Enzymgruppe	Bemerkungen	Beispiele
	Peptidasen (Exopeptidasen)	spalten Proteine/Peptide schrittweise vom N-Terminus oder C-Terminus her	
3.4.11.	$\alpha$ -Aminoacylpeptid-Hydrolasen	spalten Aminosäuren vom N-Terminus ab	verschiedene Amino-peptidasen
3.4.13.	Dipeptid-Hydrolasen	spalten Dipeptide	verschiedene Dipeptidasen (Carnosinase, Anserinase)
3.4.14.	Dipeptidylpeptid-Hydrolasen	spalten Dipeptide vom N-Terminus ab	Cathepsin C
3.4.15.	Peptidylpeptid-Hydrolasen	spalten Dipeptide vom C-Terminus ab	Carboxycathepsin
3.4.16.	Serin-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, Serin im aktiven Zentrum	Carboxypeptidase C, Cathepsin A
3.4.17.	Metall-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, $Zn^{2+}$ oder $Co^{2+}$ im aktiven Zentrum	Carboxypeptidasen A und B
3.4.18.	Cystein-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, Cystein im aktiven Zentrum	lysosomale Carboxypeptidase B
	Proteinasen	spalten Proteine/Peptide an nicht-terminalen Bindungen	
3.4.21.	Serin-Proteinasen	Serin im aktiven Zentrum	Chymotrypsine A, B, C, $\alpha$ - und $\beta$ -Trypsin, alkalische mikrobielle Proteinase
3.4.22.	Cystein-Proteinasen	Cystein im aktiven Zentrum	Papain, Ficin, Bromelain, Cathepsin B
3.4.23.	Asparaginsäure-Proteinasen	Asparaginsäure im aktiven Zentrum	Pepsin, Cathepsin D, Rennin (Chymosin)
3.4.24.	Metall-Proteinasen	Metallionen im aktiven Zentrum	Collagenase, neutrale mikrobielle Proteinase

Abbildung 3-8: Übersicht über die proteolytischen Enzyme [Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.3 Lipide

Lipide sind Makromoleküle, aber keine Polymere. Man unterscheidet verschiedene Arten, Fette, Phospholipide, Steroide, Wachse u. a.

Fette sind relativ große Moleküle, die aus Glycerin und Fettsäure bestehen, welche über eine Esterverbindung miteinander verbunden sind. Je nach Art der Fettsäuren bilden sich unterschiedliche Fette. Dabei werden ungesättigte und gesättigte Fette bzw. Fettsäuren unterschieden. Fette mit ungesättigten Fettsäuren besitzen eine oder mehrere Doppelbindungen und besitzen aufgrund der damit veränderten Van-der-Waals-Kräfte einen höheren Schmelz- und Siedepunkt und sind daher bei Zimmertemperatur niedrigviskoser als Fette mit gesättigten Fettsäuren. [Campbell, Reece 2003]

Phospholipide besitzen im Gegensatz zu Fetten nur zwei Fettsäuren und sind die Hauptbestandteile der Zellmembran. Im Gegensatz zu den streng hydrophoben Fetten besitzen sie einen hydrophilen Kopf und einen hydrophoben Schwanz und können sich daher so anordnen, dass der Kopf Kontakt zu einer wässrigen Lösung hat. [Campbell, Reece 2003]

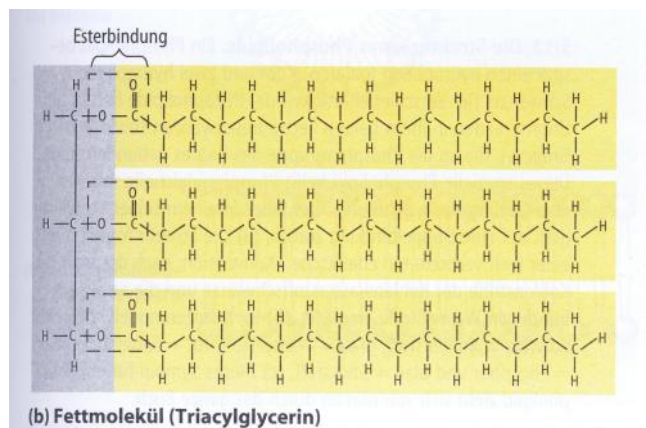


Abbildung 3-9: Struktur eines pflanzlichen Fettes (Triglyzerid) [Campbell, Reece 2003]

Lipide werden durch zwei Enzyme gespalten, die Lipasen und die Esterasen. Die an der Grenzschicht Wasser-Lipid aktiven Lipasen hydrolysieren nur emulgierte Acryllipide. Je größer die Grenzfläche von Lipid und Wasser ist, desto besser können die Enzyme wirken. Daher sind feinverteilte Tröpfchen vorteilhaft. Es gibt Lipasen, die bevorzugt die äußeren Esterverbindungen und andere, die alle Esterverbindungen mit der gleichen Geschwindigkeit hydrolysieren. Esterasen hingegen spalten nur wassergelöste Ester. [Belitz, Grosch 1992]

### 3.3.4 Sonstige Inhaltsstoffe

Lignin ist ein aromatisches Polymer, das in Pflanzen vorkommt. Der Anteil kann im Holz bis zu 36 % betragen. Lignin dient zur Verfestigung der Zellwände und bildet außerdem eine Barriere gegen das Eindringen von Enzymen und behindert somit den biologischen Abbau der Pflanze. [Holzlexikon 1988]

Lignin ist ähnlich wie Hemicellulose eine Gruppe von Verbindungen, die in Aufbau und Eigenschaften ähnlich sind. Wie in Abbildung 3-10 dargestellt, werden drei verschiedene Bausteine unterschieden. [Fischer et al. 2001]

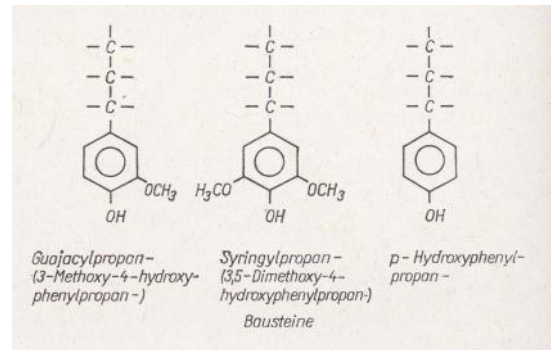
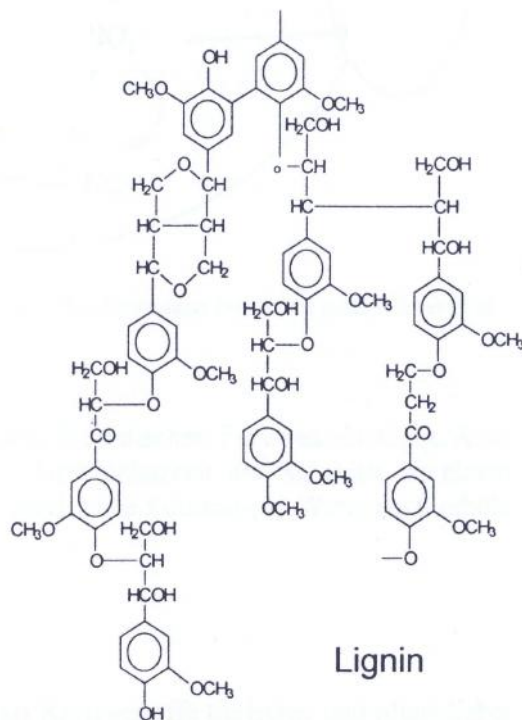


Abbildung 3-10: Grundbausteine des Lignin  
[Holzlexikon 1988]

Abbildung 3-11: Ligninstruktur: [Fischer et al. 2001]

Lignin kann nur extrazellulär und nur durch Spezialisten abgebaut werden. Einige Pilze scheiden Phenoxidasen aus, die durch Dehydrogenierungen die Struktur des Lignins destabilisieren. Die Fragmente werden dann von Enzymen weiter gespalten, die Monomere von Pilzen und Mikroorganismen direkt weiter abgebaut. [Fischer et al. 2001]

Nukleinsäuren werden in DNS und RNS unterschieden. Sie sind essenziell für die Genetik der Zellen wichtig, für den mikrobiellen Abbau hingegen sind sie vernachlässigbar.

Niedermolekulare Zellinhaltsstoffe, wie beispielsweise Aminosäuren, momomere Zucker und Fettsäuren, sind Stoffe, die aus einem oder wenigen Molekülen bestehen. Sie können von Mikroorganismen sofort, ohne weitere Spaltung aufgenommen und umgewandelt werden.

Sekundärstoffe sind Verbindungen, die keinen essenziellen Einfluss auf das Wachstum des Organismus haben. Diese Substanzen sind z. B. Duft- bzw. giftige Abwehrstoffe, welche eine wichtige Funktion im Fortbestand der Spezies haben. Für die biologische Abbaubarkeit sind insbesondere Giftstoffe wichtig, da diese den Abbauprozess hemmen können.

### 3.4 Grundlagen der Biogasgärung

#### 3.4.1 Einführung in die Biogasgärung

Die Vergärung von Biomasse erfolgt in vier Schritten, die grundlegend von Bryant beschrieben worden sind [Bryant 1979].

An der anaeroben Biogasgärung sind mindestens drei unterschiedliche Bakteriengruppen beteiligt, die in symbiotischer Wechselwirkung zueinanderstehen. (Abbildung 3-12)

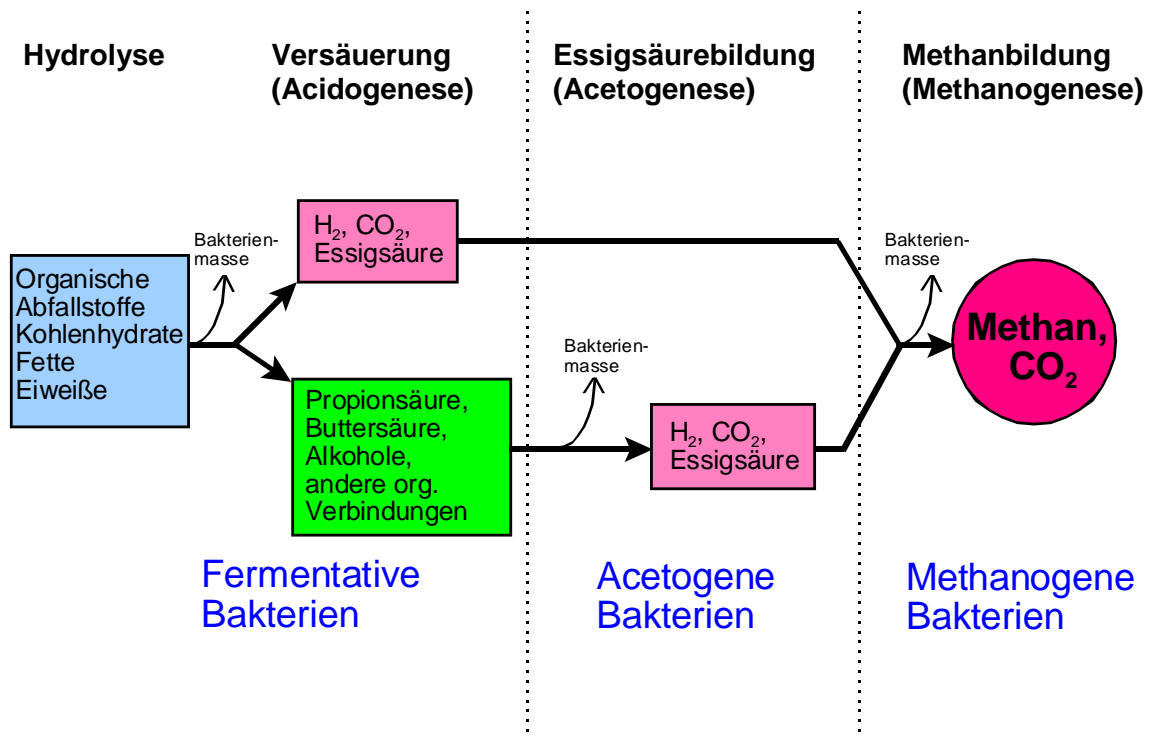


Abbildung 3-12: 4-Stufen-Theorie der Biogasgärung [nach Schlegel 1985]

Eine genaue reaktionskinetische Beschreibung des Abbaus ist nicht möglich, da die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe sehr inhomogen ist. Außerdem können homogene Stoffe (z. B. Cellulose) aufgrund von vorherrschenden Bakterien, Enzymen und Milieubedingungen unterschiedlich reduziert werden. Die Biogasgärung verläuft in vier Schritten, die im Weiteren näher beschrieben werden.

- 1) Hydrolyse
- 2) Acidification (Versäuerung)
- 3) Acetification (Essigsäurebildung)
- 4) Methanisierung (Methanbildung)

Aufgrund der engen Symbiose der Mikroorganismengruppen und der damit zusammenhängenden Reaktionskinetik werden sehr oft Hydrolyse und Acidification zur „Hydrolyse“ und Acetification und Methanisierung als „Methanbildung“ zusammengefasst.

#### 3.4.2 Wirkungsweise der Hydrolyse und Acidification

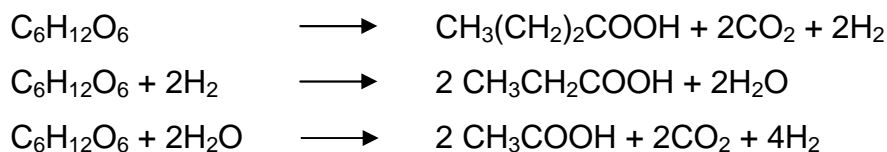
Die durch den natürlichen Aufbau entstandenen biopolymeren Verbindungen werden in der Hydrolyse mit Hilfe von Enzymen zersetzt. Die von den fermentativen Bakterien gebildeten Enzyme wirken dabei als Biokatalysatoren und stehen nach der Spaltungsreaktion für erneute Reaktionen zur Verfügung. Die Polymere werden, wie in 3.3 beschrieben, in die niedermolekularen Bausteine, wie z. B. Zucker, Aminosäuren, Glycerin und niedermolekulare Fettsäuren, hydrolysiert. Diese wasserlöslichen Stoffe werden in der Prozessflüssigkeit gelöst und können dann von den Mikroorganismen aufgenommen und weiter umgesetzt werden. Die Hydrolyse ist von vielen Einflussfaktoren, wie z. B. Prozesstemperatur, pH-Wert, etc. abhängig. Diese werden in dieser Arbeit noch detailliert dargestellt.

In der Acidification werden die in der Hydrolyse gebildeten Spaltprodukte von fermentativen Bakterien aufgenommen und zu Alkohol, flüchtigen organischen Fettsäuren (FOS), Milchsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid abgebaut [Madigan,

Martinko 2008]. Die Zusammensetzung der Intermedianten ist sehr stark vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. Wenn der Wasserstoffpartialdruck aufgrund der voranschreitenden Hydrolyse zunimmt und der Wasserstoff nicht durch biologische oder physikalische Vorgänge verbraucht wird, steigt die Ausbeute an Propion- und Buttersäure stark an, während die Bildung von Essigsäure,  $H_2$  und  $CO_2$  sinkt [Bryant 1979; Thauer et al. 1977; Langhans 1999]. Dieser Effekt ist durch den Wasserstofftransport mithilfe des  $NAD^+$  bedingt. Im beladenen Zustand toleriert NADH nur sehr geringe  $H_2$ -Konzentrationen. [Stams et al. 1994]. Ist die Wasserstoffkonzentration zu hoch, wird für die Regeneration von NAD Pyruvat als Oxidationsmittel genutzt, woraus Propionsäure entsteht [Mosey 1981].

Neben den gewünschten Abbauprodukten Alkohol, Fettsäure und Wasserstoff bilden sich auch Ammoniak bzw. Schwefelwasserstoff aus den in den Ausgangsstoffen enthaltenen Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Diese Gase lösen sich in der Prozessflüssigkeit und werden dann entsprechend der vorherrschenden Gleichgewichte mit dem gebildeten Gas ausgestrippt. Sowohl im Gas als auch in der Flüssigkeit sind diese Nebenprodukte unerwünscht, da sie in der Prozessflüssigkeit hemmend auf die Mikroorganismen wirken können und in der Gasphase die Nutzung des Gases einschränken. [Weiland 2001-2]

Das Monosaccharid Glucose kann nicht hydrolysiert, sondern nur versäuert werden. Dafür sind mehrere Acidificationsvorgänge möglich [Denac et al. 1988].



Aus dem Gleichungssystem wird deutlich, dass aus einem Edukt in Abhängigkeit von den Milieubedingungen verschiedenste Produkte entstehen können. Bei natürlichen Rohstoffen handelt es sich praktisch immer um Mehrstoffgemische, so dass die Abbauege nicht immer eindeutig nachweisbar sind. An der Reduzierung der Edukte und den Produkten kann der Fortschritt der Vergärung daher am Besten bewertet werden.

### 3.4.3 Wirkungsweise der Acetogenese und der Methanisierung

Von Methanbakterien können nur Ameisensäure, Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt werden [Scherer 2001]. Als Abbauprodukt wird dann Methan bzw. Methan und  $\text{CO}_2$  ausgeschieden. Langkettigere Fettsäuren, Alkohole und Milchsäure müssen in der Acetogenese zunächst in diese Stoffe abgebaut werden. Ausschlaggebend für die Acetogenese ist dabei der Wasserstoffpartialdruck [Sahm 1981]. Da eine biochemische Reaktion nur bei negativer Gibbscher freier Energie ( $\Delta G$ ) abläuft, ist der Abbau der Propion- und Buttersäure nur bei einem niedrigen Wasserstoffpartialdruck möglich. Um dies zu gewährleisten, ist eine sehr enge Symbiose von acetogenen und methanogenen Bakterien nötig, da Methanbakterien zur Bildung von Methan entsprechend hohe Wasserstoffpartialdrücke benötigen. Damit ergibt sich ein enges thermodynamisches Fenster für den Abbau der Fettsäuren. (Abbildung 3-13)

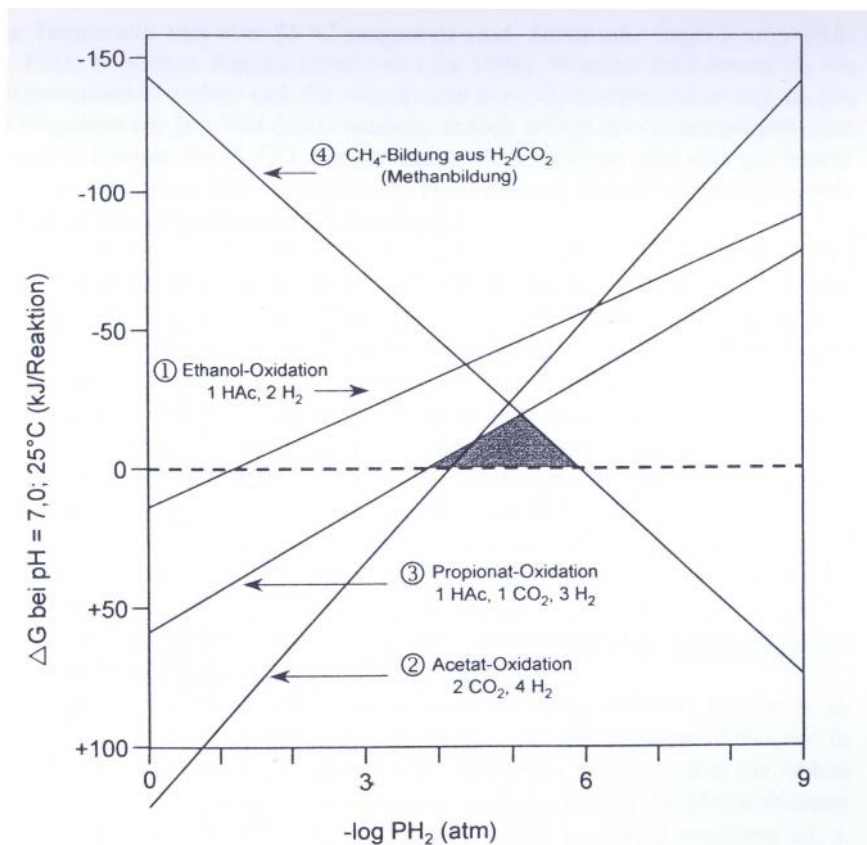


Abbildung 3-13: Thermodynamisches Fenster für die Biogasgärung [Scherer 2001]

#### 3.4.4 Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt

Eine mehrstufige Reaktion ist nur insgesamt so schnell, wie die langsamste Teilreaktion. Bei der Biogasgärung ist es wichtig, die sogenannte Bottleneck-Reaktion genau zu kennen, um den Prozess optimal steuern zu können.

Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist nicht nur von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials abhängig, sondern auch von der Prozessstabilität und dem Verfahrensaufbau.

Die Hydrolyse stellt in der Regel den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt bei der Vergärung dar [Noike et al. 1985; Adney et. al 1991; Bucholz et al. 1986; Seyfried et al. 1994; Buchauer 1997; Ubukata 1999; Mumme 2008]. Dies trifft vor allem für Prozesse zu, in denen mittel- bis schwervergärbare Stoffe (z. B. NaWaRo) behandelt werden [Weiland 2001-2; Linke et al. 2006]. Bei leichtvergärbaren Stoffen (z. B. Marktabfälle, Speiseabfälle) ist die Hydrolyse nur untergeordnet, da die meisten Stoffkomponenten bereits in löslicher bzw. hydrolysierter Form vorliegen. Allerdings kann auch hier die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend sein [Ubukata 1999].

Die Acidogenese setzt sehr schnell ein. Da die Generationszeit von fermentativen Bakterien deutlich geringer ist als die von acetogenen Bakterien [Kunst 2005], kann bei einer Steigerung von leicht abbaubarem Material die Versäuerung schnell und intensiv einsetzen. Das damit verbundene Absinken des pH-Wertes hemmt die wasserstoffverbrauchenden Methanbakterien und reduziert die Wachstumsrate der acetogenen Bakterien. Dadurch sinkt der Verbrauch an Fettsäuren weiter ab, so dass sich diese im Prozess akkumulieren und der Biogasprozess „umkippt“, d. h. sich so stark vom optimalen Bereich entfernt, dass die Biogasproduktion deutlich verringert wird und auch vollständig zum Erliegen kommen kann. In diesen Fällen ist die Acetogenese der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt [Eder, Schulz 2006; Mähnert 2007].

Für einen stabilen Vergärungsprozess ist es daher wichtig, die Lebensbedingungen für alle Mikroorganismen im optimalen Bereich zu halten.



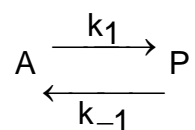
### 3.5 Die enzymatische Hydrolyse

#### 3.5.1 Aufbau und Wirkungsweise von Enzymen

Alle Enzyme sind Proteine, aber nicht alle Proteine sind Enzyme. Als Enzyme werden nur die Proteine bezeichnet, die eine katalytische Aktivität aufweisen. Die dadurch bewirkten chemischen Reaktionen beeinflussen den gesamten Stoffwechsel aller Organismen. Aktivität, Anzahl und Wirksamkeit von Enzymen werden durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst.

Bei einer enzymatisch katalysierten biochemischen Reaktion wird das Stoffmengenverhältnis der exogenen Reaktion nicht verschoben, sondern lediglich die Einstellung des Gleichgewichts deutlich beschleunigt.

Das Ausgangsmaterial A wird zum Produkt P umgesetzt:



Gleichung 3-1

Der Ablauf der Reaktion wird durch die sehr hohe Aktivierungsenergie  $E_A$  gehemmt. Zum Ablauf einer unkatalysierten Reaktion muss das Ausgangsmaterial A in den aktivierten Zustand  $A^\#$  gehoben werden, um dann anschließend in den energetisch niedrigeren Produktzustand abgebaut zu werden. Beim Zusatz eines Enzyms als Katalysator wird dabei zunächst das Ausgangsmaterial A an das Enzym E gebunden (über den aktivierten Zustand  $EA^\#$ ). Diese Verbindung benötigt dann eine deutlich geringere Aktivierungsenergie ( $EA-EP^\#$ ) und wird schließlich am Enzym zu EP abgebaut. Zur Loslösung vom Enzym bedarf es ebenfalls einer geringen Aktivierungsenergie, um die Verbindung in den aktivierten Zustand  $EP^\#$  zu überführen. Schließlich ist das Energieniveau des Produktes auf dem gleichen Enthalpieniveau wie das der unkatalysierten Reaktion, da es sich um das gleiche Produkt handelt. [Belitz, Grosch 1992]

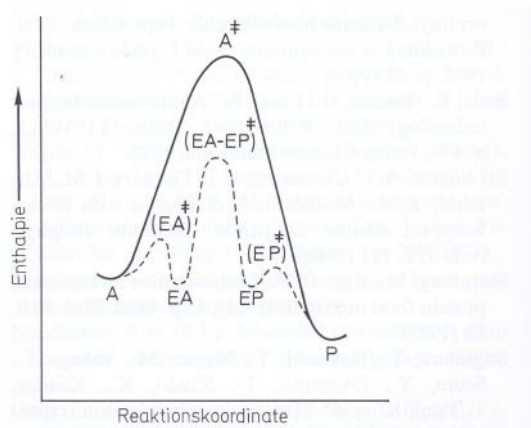


Abbildung 3-14: Enthalpieprofil der exagonischen Reaktion  
( — ohne Katalysator, - - - mit Katalysator) [Belitz, Grosch 1992]

Die Aktivierungsenergie wird dabei nur relativ gering gesenkt. Die Geschwindigkeit der biochemischen Reaktion wird aber um ein Vielfaches (Faktor  $10^3 \dots 10^{10}$ ) beschleunigt (siehe Abbildung 3-15). [Belitz, Grosch 1992]

Reaktion	Katalysator	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	$k_{\text{rel.}}$ (25°C)
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	ohne	75	1,0
	$\text{J}^-$	56,5	$2,1 \cdot 10^3$
	Katalase	26,8	$3,5 \cdot 10^8$
$\text{Casein} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow (n+1) \text{Peptide}$	$\text{H}^+$	86	1,0
	Trypsin	50	$2,1 \cdot 10^6$
$\text{Buttersäureethylester} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Buttersäure} + \text{Ethanol}$	$\text{H}^+$	55	1,0
	Lipase	17,6	$4,2 \cdot 10^6$
$\text{Saccarose} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glucose} + \text{Fructose}$	$\text{H}^+$	107	1,0
	Invertase	46	$5,6 \cdot 10^{10}$
$\text{Linolsäure} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Linolsäurehydroperoxid}$	Ohne	150-270	1,0
	$\text{Cu}^{2+}$	30-50	$10^2$
	Lipoxygenase	16,7	$10^7$

Abbildung 3-15: thermodynamische Wirkung der Enzyme [nach Belitz, Grosch 1992]

Die katalytische Reaktion ist teilweise nur in Anwesenheit kleiner, nichtproteinartiger Moleküle, der sogenannten Coenzyme, möglich, wovon zwei Gruppen unterschieden werden. Zum einen, die fest in der prosthetischen Gruppe eingebundenen und zum anderen, die Cosubstrate, welche im Stoffwechsel mit mindestens zwei Enzymen reagieren und dabei Wasserstoff oder eine funktionelle Gruppe übertragen. Diese werden danach zyklisch regeneriert, so dass nur geringe Mengen davon benötigt werden. Das in der Methanisierung

wichtige Coenzym F420 wird auch für den Methanbakteriennachweis genutzt. [Wynn 1978; Belitz, Grosch 1992; Burkhardt 2004]

Beim Umsatz kleiner Moleküle sind insbesondere Metallionen wirksam. Sie sind wichtig für die Bindung der Substrate an das Enzym und als Lewis-Säuren oder Elektronen-Überträger an der katalytischen Reaktion beteiligt. Die wichtigsten Metallionen sind dabei Magnesium, Calcium, Zink, Eisen, Kupfer und Molybdän. Magnesium aktiviert manche Enzyme, die Phosphorsäureester hydrolysieren und ist am ATP-Transfer beteiligt. Calcium-Ionen bewirken eine Stabilisierung der Ionenbeziehung des Enzyms und sind an Substrat-Bindungen beteiligt. Zink ist als Übergangsmetall ebenfalls an katalytischen Reaktionen beteiligt. Für die anaerobe Vergärung sind insbesondere Enzyme mit Eisenionen bedeutend. Eisenhaltige Enzyme sind für die Atmungskette und die Biosynthese von ungesättigten Fettsäuren wichtig. Die Metallionen Kupfer und Molybdän werden in Enzymen eingelagert, die für sauerstoffreiche Reaktionen nötig sind. [Belitz, Grosch 1992]

Enzyme sind immer größer als die Substrate, die sie spalten (z. B. Glucoseoxidase  $M_r=1,5 \cdot 10^5$ ; Glucose  $M_r=180$ ). Daher wird für die Katalyse nur ein relativ kleiner Teil des Enzyms genutzt, das sogenannte aktive Zentrum. Es umfasst jene Teile des Enzyms, die von der Anlagerung des Substrates über die Umsetzung bis zur Freisetzung der Produkte an dem Katalyseprozess mitwirken. Dabei wird die Bindung des Substrates und ggf. des Cofaktors durch einen Aminosäurerest realisiert. [Belitz, Grosch 1992]

Die molekulare Aktivität eines Enzyms wird über die Wechselzahl (turnover number) beschrieben. Diese gibt die Anzahl der Substratmoleküle an, die ein Enzymmolekül in einer Zeiteinheit umsetzen kann. Die Wechselzahl kann zwischen  $0,5$  und  $40 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  liegen. [Nelson, Cox 2009]

Enzyme besitzen eine hohe Selektivität im Hinblick auf die Substrate, die sie spalten und auf die Reaktion, die sie katalysieren.

Die Substratspezifität ist, im Gegensatz zur landläufigen Meinung, bei Enzymen unterschiedlich scharf ausgeprägt. Bei den Hydrolasen, wie z. B. unspezifische Lipasen und Proteinasen, ist eine spezielle funktionelle Gruppe, unabhängig vom

Substrat, nötig, damit das Enzym wirksam werden kann. Es gibt aber auch spezifisch enger begrenzte Enzyme, bei denen die funktionelle Gruppe mit einem weiteren Strukturmerkmal verknüpft ist. Viele Enzyme katalysieren aber auch nur ein spezifisches Substrat, so dass hier das bekannte „Schloss-Schlüssel-Prinzip“ gilt. [Belitz, Grosch 1992]

Enzyme besitzen somit eine spezifische Selektivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Substrate unter dem Einfluss des Enzyms sind dabei unterschiedlich schnell. In Tabelle 3-1 sind die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten einer alpha-Glucosidase dargestellt. Daran ist deutlich zu erkennen, dass ähnliche Substrate wie das bevorzugte Substrat ebenfalls gespalten werden, allerdings mit verringerten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Tabelle 3-1      relative Aktivität eines Enzyms gegenüber verschiedenen Substraten  
[nach Belitz, Grosch 1992]

Substrat	Relative Aktivität [%]
Maltose	100
Isomaltose	4,0
Maltotriose	41,5
Panose	3,5
Amylose	30,9
Amylopektin	4,4
Cellobiose und Saccharose	0,0

Die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit kann auch mit der „Schloss-Schlüssel-Theorie“ erklärt werden. Während die spezifisch besten Substrate nur eine Möglichkeit der Bindung an das Enzym besitzen, gibt es bei spezifisch schlechteren Substraten mehrere Varianten, wie das Substrat an das Enzym gebunden werden kann. Eine enzymatische Reaktion tritt aber nur dann ein, wenn die katalytisch wirksamen Seitenketten mit den Aminosäureresten in Kontakt treten können. Da dies bei spezifisch schlechteren Substraten nicht immer der Fall ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verringert.

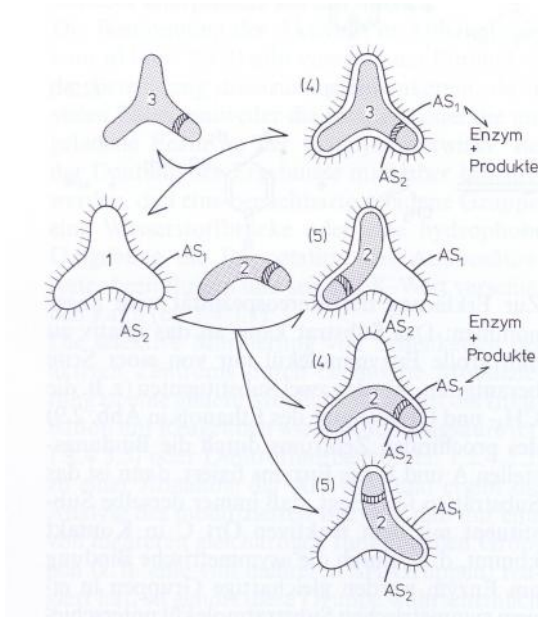


Abbildung 3-16: Wirkmechanismus der enzymatischen Spaltung [Belitz, Grosch 1992]

Im Gegensatz zur Substratspezifität ist die Reaktionsspezifität bei Enzymen streng ausgeprägt, d. h. durch das Enzym kann nur eine spezifische thermodynamische Reaktion stattfinden. Wie in Abbildung 3-17 ersichtlich, kann ein Substrat durch verschiedene Enzyme auch in unterschiedliche Produkte überführt werden.

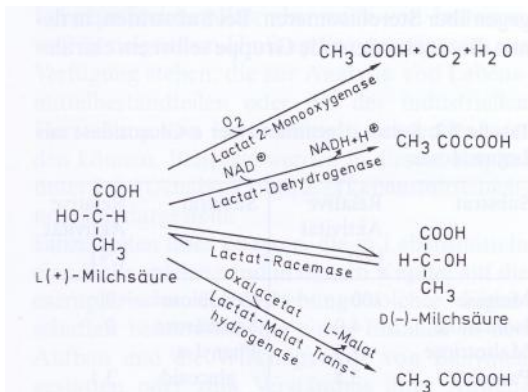


Abbildung 3-17: mögliche Produkte bei unterschiedlichen Enzymen [Belitz, Grosch 1992]

Die katalytische Wirkung der Enzyme ist noch nicht endgültig erforscht. Einige Wechselwirkungen sind aber bereits heute nachweisbar, ohne dass die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit endgültig beschreibbar ist. Die bislang bekannten Faktoren sind die sterischen Effekte, die strukturelle Komplementarität

zum Übergangszustand, der Entropie-Effekt, die Säure-Base-Katalyse und die kovalente Katalyse. [Belitz, Grosch 1992]

Die sterischen Effekte beschreiben die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bindung des Substrates an das Enzym. Durch die Bindung der funktionellen Gruppe an das aktive Zentrum des Enzyms wird das Substrat, im Verhältnis zur wässrigen Lösung, angereichert. Zusätzlich wird die Reaktion dadurch beschleunigt, dass es zu einer starken Annäherung der reaktiven Gruppe des Substrates an die katalytisch wirksame Gruppe des Enzyms kommt. Daraus ergibt sich eine Änderung der Molekularität, wodurch die intermolekulare Reaktion zweier Substrate auf die eines Substrates reduziert wird. [Belitz, Grosch 1992]

Die Theorie der strukturellen Komplementarität, bei der die aktive Konformation des Enzyms an den Übergangszustand der Reaktion angepasst wird, konnte noch nicht endgültig nachgewiesen werden. Affinitätsstudien zeigen, dass eine Verbindung, deren Struktur dem Übergangszustand angepasst wird, besser gebunden werden kann, d. h. das aktive Zentrum des Enzyms ist strukturell dem Übergangszustand der zu katalysierenden Reaktion komplementär. [Belitz, Grosch 1992]

Durch die Bindung des Substrates an das aktive Zentrum des Enzyms wird die Bewegungs- und Rotationsfreiheit erheblich eingeschränkt, die Entropie nimmt also deutlich ab. Durch die Entropiereduzierung wird die Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\#$  frei. Bei einer katalytischen Reaktion bei 27 °C und einer Abnahme der Entropie um 140 J/K\* $\text{mol}$  beträgt die Aktivierungsenthalpie 43 kJ/mol. Dieser Wert liegt in dem Bereich, in dem die Aktivierungsenthalpie durch das Enzym gesenkt und somit die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor  $10^8$  erhöht wird. [Belitz, Grosch 1992]

Die allgemeine Säure-Base-Katalyse ist ein weiterer Effekt der enzymatischen Katalyse. Im Gegensatz zur speziellen Säure-Base-Katalyse, bei der das System von der Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen abhängt, betrifft die allgemeine Säure-Base-Katalyse den Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe anderer Protonenacceptoren und -donatoren. Durch die perfekte Positionierung der Enzyme am aktiven Zentrum kann der lokale Aminosäurerest sowohl als Base als auch als Säure fungieren und durch die lokal hohe Konzentration zur Spaltung des Substrates eingesetzt werden. [Belitz, Grosch 1992]

Das aktive Zentrum kann in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe des Substrates diese auch kovalent binden. Untersuchungen haben gezeigt, dass in kovalent gebundenen Systemen die Substrate deutlich schneller reagieren als in unkatalysierten Systemen. [Belitz, Grosch 1992]

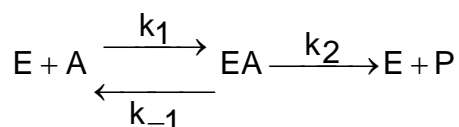
Da sich in jedem biologischen System viele unterschiedliche Enzyme befinden, ist die Bestimmung von spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten nur nach einer Auftrennung der Enzymarten möglich. Dies ist zwar technisch für ein begrenztes Volumenelement durchführbar, in einen anaeroben Biogasprozess ist dies aber nicht möglich, insbesondere da durch die Bakterien ständig neue extrazelluläre Enzyme erzeugt bzw. diese verstoffwechselt werden.

### 3.5.2 Einflussfaktoren auf die enzymatische Hydrolyse

#### 3.5.2.1 Einfluss der Substratkonzentration

Eine Ein-Substrat-Reaktion, bei der ein Substrat durch das Enzym gebunden und dann gespalten wird, wobei Enzym und Produkt frei werden, ist die häufigste enzymatische Reaktion. Bei einigen Enzymen sind aber auch zwei oder mehr Substrate an der Reaktion beteiligt. Diese werden dann Zwei- bzw. Mehr-Substrat-Reaktionen genannt.

In einer Ein-Substrat-Reaktion wird das Substrat A an das Enzym E gebunden, reagiert intermediär zum Substrat-Enzymkomplex EA und zerfällt nach der katalytischen Reaktion in das Enzym E und das Produkt P (siehe 3.5.1).



Gleichung 3-2

Um die katalytische Aktivität zu messen, wird die Abnahme der Substratkonzentration oder die Zunahme der Produktkonzentration in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Daraus kann dann die Aktivität ermittelt werden.

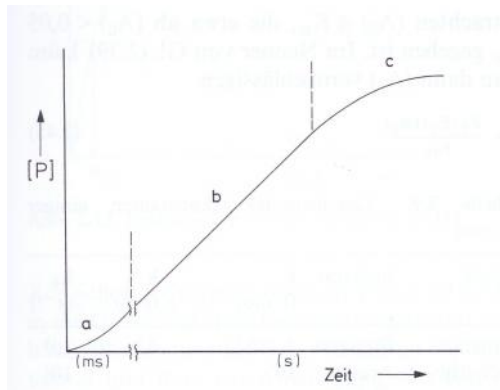


Abbildung 3-18: Zeitlicher Ablauf enzymatische Reaktion [Belitz, Grosch 1992]

In Abbildung 3-18 werden folgende Bereiche dargestellt:

- a) betrifft die Zeit, die vergeht, bevor sich das Gleichgewicht zwischen Enzymkomplexentstehung und -zerfall eingestellt hat, was üblicherweise innerhalb von wenigen ms geschieht.
- b) ist der stationäre Zustand als Funktion der Zeit, in dem üblicherweise eine Messung der Enzymaktivität durchgeführt wird.
- c) Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt fortlaufend. Das kann mehrere Ursachen haben. Der stetige Verbrauch an Substrat kann einen Mangel an Substrat hervorrufen, so dass dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird. Andererseits denaturieren Enzyme sehr leicht, so dass ihre Konzentration stetig abnimmt, was auch zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Weiterhin ist es möglich, dass sich das gebildete Produkt zunehmend hemmend auf das Enzym auswirkt und somit die steigende Produktkonzentration zur Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Was zur Verringerung der Geschwindigkeit der enzymatischen Katalyse im Bereich c) führt, muss jeweils im Einzelfall untersucht werden.

Zur Bestimmung der Enzymaktivität wird die von L. Michaelis und M. L. Menten entwickelte Theorie als Grundlage genutzt. Dazu werden die Werte des Bereichs b) der Abbildung 3-18 verwendet.



Für die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{dP}{dt} = v_0 = k_2(EA) \quad \text{Gleichung 3-3}$$

dP	Änderung der Produktkonzentration [mmol/l]
dt	Zeiteinheit [s]
$v_0$	Anfangsgeschwindigkeit der enzymatischen Reaktion [mmol/l*s]
$k_2$	Produktbildungs-konstante [1/s]
EA	Konzentration Enzym-Substrat-Komplex [mmol/l]

Da die Konzentration an EA unbekannt ist, erfolgte die Entwicklung des Geschwindigkeitsgesetzes von Michaelis und Menten:

$$v_0 = \frac{k_2(E_0)(A_0)}{K_m + (A_0)} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$E_0$	Anfangskonzentration Enzym [mmol/l]
$A_0$	Anfangskonzentration Substrat [mmol/l]
$K_m$	Michaelis-Menten-Konstante [mmol/l]

Dabei ist die Michaelis-Menten-Konstante  $K_m$  folgendermaßen definiert:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

$k_{-1}$	Zerfallskonstante EA-Komplex in E und A [1/s]
$k_1$	Bildungskonstante EA-Komplex [l/mmol*s]
$k_2$	Produktbildungs-konstante [1/s]

Es gilt die Nebenbedingung, dass  $A_0$  deutlich größer ist als  $E_0$ !

Dazu ergeben sich drei unterschiedliche Grenzfallbetrachtungen:

Bei einem deutlichen Substratüberschuss ( $A_0$  deutlich größer  $K_m$ ) kann  $K_m$  gegen  $A_0$  vernachlässigt werden. Somit ergibt sich die Reaktion 0. Ordnung:

$$v_0 = k_2(E_0) \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Ist  $A_0$  und  $K_m$  hingegen gleich, ergibt sich folgende Gleichung:

$$v_0 = \frac{k_2(E_0)}{2} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Die Michaelis-Menten-Konstante gibt dabei die Konzentration an Substrat an, bei der die katalytische Reaktion mit halbmaximaler Geschwindigkeit abläuft. Somit ist  $K_m$  unabhängig von der Enzymkonzentration. Je geringer der  $K_m$ -Wert ist, desto größer ist die Affinität des Substrates zum Enzym, d. h. umso besser wird dieses gebunden und umgesetzt.

Wenn  $A_0$  deutlich kleiner als  $K_m$  ist (kleiner 0,05), dann kann  $A_0$  im Nenner vernachlässigt werden und man erhält folgende Gleichung erster Ordnung hinsichtlich der Substratkonzentration:

$$v_0 = \frac{k_2(E_0)}{K_m}(A_0) \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Zum Ende einer katalytischen Reaktion, wenn das Substrat also weitestgehend verbraucht ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Substratkonzentration.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.5.2.2 Einfluss der Enzymkonzentration

Die Enzymkonzentration ist bei ausreichend großer Substratkonzentration direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei müssen alle anderen Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur, pH-Wert etc.) konstant sein. Allerdings gilt dieser Ansatz nur, solange genug Substrat zur Verfügung steht. Sinkt die Substratkonzentration ab, tritt eine Substratlimitierung ein. [Belitz, Grosch 1992]

### 3.5.2.3 Einfluss von Inhibitoren

Effektoren können eine enzymatische Reaktion positiv, in Form von Aktivatoren (z. B. Metallionen, welche als prosthetische Gruppe wirken) oder als Inhibitoren wirken. Inhibitoren, dazu gehören viele sogenannte Umweltgifte (phenolische Verbindungen, Schwermetalle etc.) können Enzyme reversibel oder irreversibel in ihrer Aktivität hemmen.

Irreversible Hemmungen sind relativ selten und werden durch gruppenspezifische Reagenzien hervorgerufen. Diese Reagenzien gehen kovalente Bindungen mit dem Enzym ein, so dass eine Trennung vom Enzym nur schwer möglich ist.

Reversible Inhibitoren werden hingegen nicht kovalent eingebunden und können unter Herstellung der vollen Enzymaktivität durch Dialyse, Verdünnung oder Zusatz von Substrat im Überschuss wieder entfernt werden.

Kompetitive Inhibitoren sind strukturell ähnlich aufgebaut wie das Substrat selbst und konkurrieren mit ihm um das aktive Zentrum. Dadurch wird die Bindung an das Enzym blockiert und eine Reaktion ist nicht möglich. Kompetitive Inhibitoren können relativ einfach wieder gelöst werden, so dass das Enzym wieder für weitere Reaktionen zur Verfügung steht.

Nicht kompetitive Inhibitoren blockieren nicht das aktive Zentrum des Enzyms, d. h. die Bindung von Substrat und die Bildung eines Substrat-Enzym-Komplexes ist möglich. Allerdings ist die enzymatische Reaktion gehemmt und somit die Abspaltung von Produkt nicht möglich.

Eine allosterische Hemmung tritt dann ein, wenn ein Effektor am allosterischen Zentrum (nicht am aktiven Zentrum) eine Bindung mit dem Enzym eingeht und somit den enzymatischen Katalyseprozess hemmt, so dass eine Bindung des Substrates erschwert oder unmöglich gemacht wird. Meist tritt eine allosterische Hemmung durch Produkte der enzymatischen Spaltung ein (Cellobiose bei der Cellulosespaltung). Wenn der Effektor wieder entfernt wird (z. B. durch Verdünnung oder biologischen Umsatz), besitzt das Enzym wieder seine vollständige Funktionalität.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.5.2.4 Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert)

Jedes Enzym hat einen beschränkten pH-Bereich, in dem es katalytisch aktiv ist. Dieser Bereich ist geprägt von einer unteren und oberen Grenze und einem Optimum. Der optimale pH-Bereich liegt meist zwischen 5...8. Der Einfluss des pH-Wertes kann auf mehrere unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden.

Die katalytische Aktivität hängt davon ab, in welchem Ladungszustand sich die prototropen Gruppen des aktiven Zentrums befinden. Wenn sich der Ladungszustand zu stark vom Umgebungs-pH-Wert unterscheidet, ist eine enzymatische Spaltung gehemmt oder ggf. unmöglich.

Bei einem dissoziablen Substrat kann zusätzlich der pH-Wert auch einen Einfluss auf die Ionisierung und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Durch eine starke Absenkung des pH-Wertes kann es auch zu einer Denaturierung der Proteinstruktur der Enzyme kommen, so dass diese irreversibel geschädigt werden.

[Kapitel zusammengefasst aus Belitz, Grosch 1992]

### 3.5.2.5 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Gleichung 3-9

k	Geschwindigkeitskonstante [mmol/l]
A	Substratkonzentration [mmol/l]
e	Eulersche Zahl
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie [J/mol]
R	universelle Gaskonstante [J/K*mol]
T	Temperatur [K]

Nach dieser Gleichung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur stetig. Für biochemische Prozesse ist die Arrhenius-Gleichung aber nur bedingt anwendbar.

Mit steigender Temperatur erhöht sich die innere Energie des Substrats bzw. des Enzym-Substrat-Komplexes. Eine steigende Anzahl an Molekülen erreicht die

Aktivierungsenergie und kann die biochemische Reaktion durchführen. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt somit mit steigender Temperatur stetig zu. Durch die steigende Temperatur werden aber auch Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und Proteine denaturiert. Dadurch verliert das Enzym bei steigender Temperatur seine Aktivität, bis es komplett zerstört ist. Der Bereich, in dem die Tertiärstruktur von Enzymen angegriffen wird, beginnt bei ca. 40°C. Ab 60 °C setzt die Denaturierung der Proteine ein. [Belitz, Grosch 1992]

Wie in Abbildung 3-19 zu erkennen, steigt zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur an, gleichzeitig erhöht sich auch die Destruktion der Tertiärstruktur. Am Scheitelpunkt ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung komplementär zu der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zersetzung der Tertiärstruktur. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung ist der Destruktionseffekt größer als der Aktivierungseffekt und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt bis auf 0 ab. [Belitz, Grosch 1992]

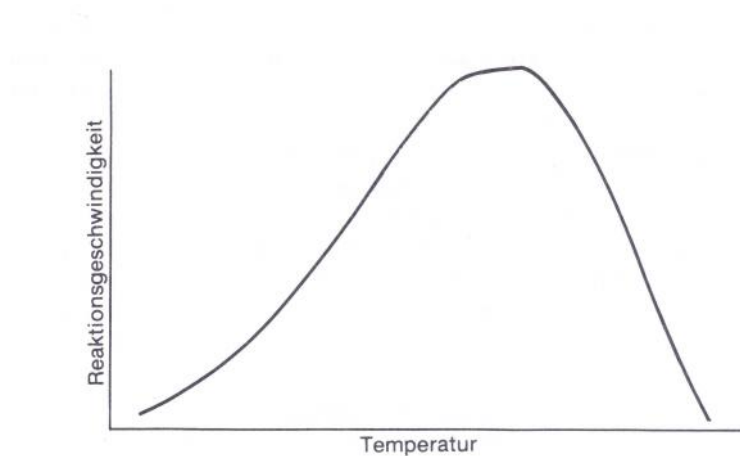


Abbildung 3-19: Temperatureinfluss auf die enzymatische Reaktion [Wynn 1978]

#### 3.5.2.6 Einfluss des Wassergehaltes

Enzyme müssen hydratisiert vorliegen um aktiv zu sein. Eine enzymatische Aktivität tritt bereits bei einem Wassergehalt von 0,2 g<sub>Wasser</sub>/g<sub>Enzym</sub> ein. Bei 0,4 g<sub>Wasser</sub>/g<sub>Enzym</sub> ist das gesamte Protein monomolekular mit Wasser belegt. Eine vollständige Aktivität wird meist erst bei einem Wassergehalt von 0,9 g<sub>Wasser</sub>/g<sub>Enzym</sub>

erreicht. Neben biochemischen Vorgängen innerhalb des Enzyms ist ein ausreichender Wassergehalt auch für die Diffusion des Substrates zum aktiven Zentrum notwendig. [Belitz, Grosch 1992]

### 3.5.3 Technische Einflüsse auf die Hydrolyse

Bei der anaeroben Biogasgärung werden die katalytisch wirksamen Enzyme von Bakterien gebildet und extrazellulär wirksam. Damit müssen einige theoretische Grundlagen aus 3.5.2 relativiert werden.

Bei der Hydrolyse liegt das Substrat zu Beginn der Reaktion nicht vollständig für die Enzyme verfügbar vor. Ein Großteil der Hemicellulose und Cellulose ist im Ligno-Cellulose-Komplex gebunden. Auch die einfach vorliegende Stärke ist in Substratverbünden (Körnern) eingebunden. Somit kann zu Beginn der Reaktion nur der frei vorliegende Teil des Substrates von den Enzymen gespalten werden. Die anderen Teile müssen im Laufe der Zeit aus den Komplexen gelöst und gespalten werden.

Die Enzymkonzentration ist über die Vergärungsdauer bei einem Batchprozess nicht konstant. Da immer wieder Enzyme durch Bakterien nachproduziert werden, sind kompetitive und nicht-kompetitive Inhibierungsreaktionen nur von untergeordneter Bedeutung. Eine allosterische Hemmung durch die Produkte der enzymatischen Spaltung ist im Batch wahrscheinlich. In dem kontinuierlichen Prozess werden immer wieder Enzyme mit ausgespült bzw. durch biochemische Reaktionen, d. h. Spaltung durch andere Enzyme (Protenasen), umgesetzt, so dass auch eine ständige Neuproduktion von Enzymen notwendig ist.

Bei dem Substrat zur anaeroben Vergärung handelt es sich außerdem um ein Mischsubstrat aus verschiedenen biogenen Verbindungen, wie z. B. Cellulose, Hemicellulose, Stärke, Saccharose, Lignin, Proteine, Lipide etc. Es ist ein höchst inhomogenes Material, so dass unterschiedliche Enzyme gleichzeitig in der Hydrolyse aktiv sein sollten. Da die Reaktionsbedingungen und die Produkte für alle Enzyme unterschiedlich sind, werden auch die Produkte sehr inhomogen sein und aus einer Vielzahl biochemischer Verbindungen bestehen.

Der pH-Wert der Hydrolyse kann über den Hydrolyseprozess nicht exakt konstant gehalten werden. Da bei einem reinen Batchversuch der pH-Wert sehr schnell absinkt und es zu einer Hemmung der Hydrolyse kommt, muss ständig etwas

Substrat abgeführt werden. Bei einer kontinuierlichen Ableitung von Produkt verändert sich der pH-Wert, so dass eine gleichbleibende Betriebsweise nicht möglich ist.

Für eine ausreichende Benetzung des Substrates und der Enzyme ist zu sorgen, da ansonsten eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist.

#### 3.5.4 Hypothesen der Wirkmechanismen der Hydrolyse bei der Vergärung

- I) Die Abbaugeschwindigkeit wird der limitierende Faktor der enzymatischen Hydrolyse sein. Da der Großteil der Substrate im Ligno-Cellulose-Komplex eingebunden ist, welcher bio-chemisch sehr stabil ist, wird die Herauslösung von Material aus dem Komplex die größte Schwierigkeit bei der anaeroben Hydrolyse darstellen.
- II) Die Produkte müssen ständig abgeführt werden, da durch eine hohe Produktkonzentration eine Reduzierung der enzymatischen Aktivität durch eine allosterische Hemmung eintritt.
- III) Durch die Reduktion der Produkte im kontinuierlichen Prozess werden ständig Bakterienmasse und Enzyme mit ausgetragen. Das senkt die Enzymkonzentration in der Hydrolyse. Daher müssen mehr Enzyme nachproduziert werden. Eine Mehrfachnutzung der Flüssigkeit ist anzustreben.
- IV) Durch die Mischung von verschiedenen Substraten und Enzymen ist ein Optimum aus verschiedenen Substratoptima in Hinsicht auf die Temperatur und den pH-Wert zu finden.
- V) Das Substrat muss immer mit genügend Wasser benetzt werden, damit die Diffusionsvorgänge optimal ablaufen können und die Bakterien und Enzyme mit ausreichend Wasser versorgt sind.
- VI) Ein zu hoher Salzgehalt erhöht das pH-Puffervermögen des Vergärungssystems, so dass das Säure-Base-Gleichgewicht der Enzyme gestört wird und sich dadurch die enzymatische Aktivität verringert.
- VII) Ein konstanter pH-Wert ist nicht möglich, da sich durch die Spaltung bzw. die Abführung von Produkt der pH-Wert ständig verändert.

### 3.6 Einflüsse auf die Methanisierung

Viele Lebensfunktionen innerhalb und außerhalb von Bakterien werden durch Enzyme katalysiert. Somit sind die meisten Effekte der enzymatisch katalysierten Hydrolyse im Prinzip auch auf die Methanisierung übertragbar.

Der Einfluss der Temperatur ist in der Methanisierung deutlich stärker ausgeprägt als in der Hydrolyse. Während in der Hydrolyse die Spaltungs- und Versäuerungsreaktion durch eine Änderung der Hydrolysetemperatur nur mäßig beeinflusst wird, wirken sich Temperaturschwankungen von  $\pm 2^\circ\text{C}$  schon sehr deutlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanisierung aus. Thermophile Bakterien sind dabei nochmals empfindlicher als mesophile Bakterien, so dass die Temperatur in einer Vergärungsanlage dauerhaft konstant gehalten werden muss. [Scherer 2001]

Während viele Spaltreaktionen der Hydrolyse im leicht sauren Bereich ihr pH-Optimum haben, liegt die pH-Toleranz bei den Methanbakterien deutlich strenger zwischen 6,8...7,5. Außerhalb dieses Toleranzbereiches ist eine Methanisierung nur sehr eingeschränkt möglich [Boone, Xun 1987; Scherer 2001; Kroiss, Svardal 2005]. Der pH-Wert ist abhängig von der Konzentration der Fettsäuren und vom Puffervermögen der Flüssigkeit. Die Methanbakterien sind dabei empfindlich gegenüber der Konzentration von undissoziierten Fettsäuren. [Anderson et al. 1982; Kroiss 1986]. Durch die elektrisch geladene Bakterienmembran können nur ungeladene, protonierte Fettsäuren aufgenommen werden. Durch das Absinken des pH-Wertes steigt der Anteil der bioverfügbaren Säuren stark an, was zu einer Hemmung der Methanbakterien führt. Bei einem pH-Wert von 7 wird die Methanisierung zu 50 % bei einer Gesamtkonzentration von ca. 3000 mg/l Essigsäure oder 5 mg/l undissoziierter Propionsäure gehemmt. Steigt der pH-Wert über 7,5 ist eine Hemmung durch zu hohe Säurekonzentrationen nahezu ausgeschlossen [Scherer 2001; Kroiss, Svardal 2005; Scherer et al. 2000]. Wie in 3.5.2.4 beschrieben, sind enzymatische Reaktionen pH-abhängig. Dadurch ergibt sich eine weitere Reduzierung der Methanbildungsgeschwindigkeit bei nichtoptimalen pH-Werten [Kroiss, Svardal 2005].

Durch die Methanisierung wird, wie eingangs beschrieben, Kohlendioxid gebildet. Dieses löst sich zum Teil in der Flüssigkeit und senkt aufgrund des Carbonat-Puffers den pH-Wert im Reaktionssystem ab. Wenn eine Probe aus dem Reaktor gezogen wird, entweicht das  $\text{CO}_2$  relativ schnell, was zur Folge hat, dass der



pH-Wert ansteigt. Somit ist der pH-Wert in einem Vergärungsreaktor immer etwas geringer als nach der Probenahme nachweisbar.

Der Einfluss von Hemmstoffen auf die Methanisierung ist meist ebenfalls deutlicher als bei der Hydrolyse. Als wichtige Hemmstoffe für die Methanbakterien gelten Sauerstoff, organische Säuren, Schwermetalle und Ammoniumionen. Methanbakterien sind im Gegensatz zu den meisten Versäuerungsbakterien streng anaerob, d. h. Sauerstoff hemmt ihren Stoffwechsel. [Scherer 2001; Kroiss, Svoldal 2005]

Die Hemmung der Methanbakterien durch andere, im Prozess selbst erzeugte Giftstoffe, ist ebenfalls möglich. Insbesondere die inhibierende Wirkung von Ammoniumionen ist hier ausschlaggebend. Ammonium ist bei Konzentrationen oberhalb von ca. 3000 mg/l hemmend. Allerdings ist dieser Wert ebenfalls abhängig vom pH-Wert und der Temperatur. Bei geringeren pH-Werten sind Methanbakterien deutlich resistenter gegen Ammoniumionen. Hohe Schwefelwasserstoffgehalte im Prozess können sich außerdem hemmend bzw. toxisch auf Methanbakterien auswirken. Allerdings sind hier sehr hohe H<sub>2</sub>S Gehalte nötig. [Scherer 2001; Kroiss, Svoldal 2005]

Weiterhin können Methanbakterien durch zu hohe Schwermetallgehalte gehemmt oder dauerhaft inhibiert werden. Zu geringe Konzentrationen an Spurenelementen hingegen verursachen ein verlangsamtes Wachstum der Bakterien und reduzieren die Prozessgeschwindigkeit, da einige Spurenelemente essentiell für die intrazellulären Enzyme sind. [Scherer 2001; Kroiss, Svoldal 2005]

### **3.7 Einflüsse auf das Gesamtsystem der Biogasgärung**

An der Biogasgärung nehmen verschiedene Arten von Mikroorganismen und Enzymen teil [Balch et al. 1979; Klocke et. al 2007; Seyfarth et al. 2009; Köllmeier et al. 2009; Souidi 2008; Klocke et al. 2009]. Jedes Bakterium und Enzym hat dabei individuelle optimale Lebens- und Umsatzbedingungen und eine entsprechende Bandbreite an Umweltbedingungen, unter denen es existieren kann. Eine generelle Festlegung auf bestimmte exakt definierte Bedingungen ist daher nicht möglich. Viel eher passt sich die Biozönose in gewissen Grenzen den Umweltbedingungen an [Schmack, Reuter 2009].

Die Startbiologie stellt sich bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren innerhalb von 40...60 Tagen auf das neue Substrat ein. Im Batchbetrieb ist die Mikroorganismenpopulation einem ständigen Wandel unterworfen [Grohnauer et al. 2006]. Eine einmalige Zugabe von 5...10 % Impforganismen zu einer bestehenden Anlage zeigte hingegen keine Wirkung [Schmack, Reuter 2009].

Die in den Biogasprozessen eingesetzten Substrate sind auch in den seltensten Fällen Reinstoffe, sondern immer eine Mischung aus verschiedenen biogenen Stoffen, so dass in einem Biogasprozess viele verschiedene Enzyme und Bakterien mit unterschiedlichen Konzentrationen zusammenwirken.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Biogasgärung hat die Durchmischung des Gesamtsystems.

Ein Bakterium nimmt ständig Moleküle und Ionen aus der unmittelbaren Umgebung auf und scheidet auch Produkte aus. In einem völlig undurchmischtem System findet der Stofftransport innerhalb der Phase ausschließlich durch Diffusion statt. Für den Mikrokosmos des Bakteriums bedeutet dies, dass die Substrate nur sehr langsam an das Bakterium herangeführt werden, genauso wie Produkte relativ schlecht abgeführt werden.

Ein Substrat in hoher Konzentration, das von dem Bakterium verstoffwechselt werden kann (z.B. Glucose), beeinflusst die Bakterie nur teilweise negativ. Beispiel für eine schädliche Substratkonzentration ist die in 3.6 beschriebene Propionsäurekonzentration. Die vom Bakterium gebildeten Produkte sind aber sehr häufig hemmend oder sogar toxisch für das Bakterium und müssen daher schnellstmöglich abgeführt werden. Bei einem undurchmischtem System erfolgt die Reduzierung der Produktkonzentration durch die Diffusion, so dass über einen relativ langen Zeitraum eine hohe Produktkonzentration an der Bakterienoberfläche den Stoffwechsel des Bakteriums oder den biologischen Abbau durch symbiotische Bakterien hemmt. So beispielsweise kommt es zu einer Selbsthemmung der hydrolytischen Bakterien durch die gebildeten organischen Säuren. Nur durch eine extrem enge Vergesellschaftung der Bakterien oder durch einen Eintrag kinetischer Energie können die hohen Produktkonzentrationen an der Bakterienoberfläche reduziert werden [Hackenberger et al. 1986].

Die Bakterien der Biogasgärung bilden daher sehr häufig Pellets bzw. Schlammflocken, um die Vergesellschaftung zu vollziehen. Dabei siedeln sich auf der äußeren Oberfläche hydrolytische Bakterien, darunter acetogene Bakterien, und im Pelletkern die methanogenen Bakterien an. Eine dauerhafte Schädigung der empfindlichen Methanbakterien wird somit weitestgehend ausgeschlossen, da die robusteren Bakterien die Schwankungen in den Umweltbedingungen abfedern. [Kunst 2005]

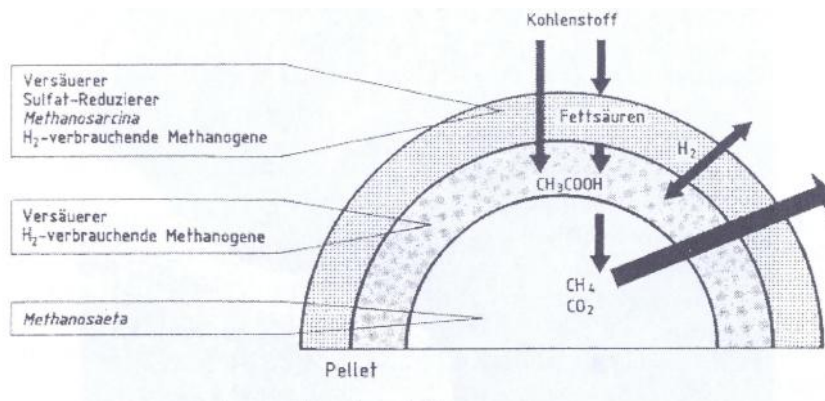


Abbildung 3-20: Schematischer Aufbau eines Anaerobpellets [Kunst 2005]

## 4 Verfahren zur Vergärung stapel- und schüttfähiger Feststoffe

### 4.1 Übersicht

Für die Vergärung stapelfähiger Feststoffe wird heute eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren angewendet. Dabei wird in einstufige und zweistufige Verfahren unterschieden. In einstufigen Anlagen werden die Vergärungsprozesse Hydrolyse und Methanisierung gleichzeitig und in ähnlichem Maße durchgeführt. In zweistufigen Anlagen überwiegt in der ersten Prozessstufe die Hydrolyse, während die Methanisierung weitestgehend in einem separaten Reaktor durchgeführt wird. Die Abgrenzung ist dabei unscharf.

In der Literatur vermischen sich die Begrifflichkeiten. Während teilweise das biologisch-technische System Hydrolyse – Methanbildung als zweiphasiges System verstanden wird [FNR 2010; Schulz, Eder 2006; Postel et al. 2010], gibt es auch Veröffentlichungen, die von einem zweistufigen System sprechen [Weiland 2001-1]. In dieser Arbeit wird die zweite Terminologie genutzt, da zweiphasige Systeme auch Verfahren mit Feststoffabtrennung sein können. Die in der Landwirtschaft häufig auftretende Kombination aus Fermentern und Nachgärern wird dagegen hier, im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen, als einstufiges Verfahren angesehen. [FNR 2010; Schulz, Eder 2006; Postel et al. 2010]

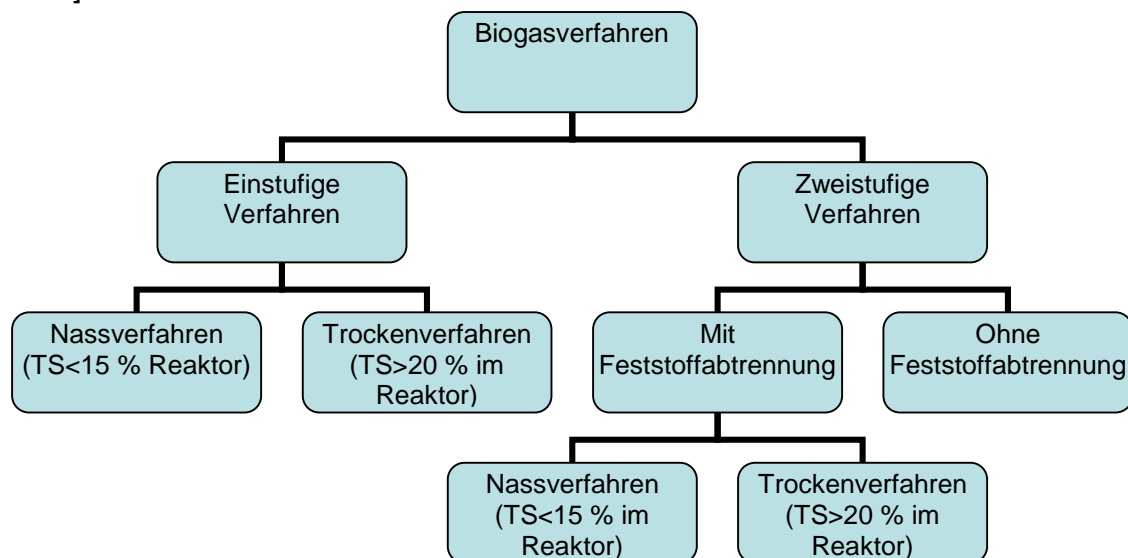


Abbildung 4-1: Einteilung der Biogasverfahren

Der Trockensubstanzgehalt bestimmt im Allgemeinen die Unterscheidung in Nass- und Trockenverfahren. Der TS-Gehalt in der Nassvergärung liegt dabei unter 15 %, d. h. der Reaktorinhalt ist pumpfähig. In der Trockenvergärung hingegen liegt der TS-Gehalt meist über 20 %, d. h. der Reaktorinhalt ist stichfest. [Weiland 1989; Fricke et al. 2005]

## **4.2 Bestehende einstufige Verfahren**

Die Vergärungsverfahren zur Behandlung von landwirtschaftlichen Substraten und kommunalen Abfällen unterscheiden sich grundsätzlich in der Art der Vor- und Nachbereitung der Gärsubstrate, die Fermentertechnik als solches ist ähnlich. Während NaWaRo's und landwirtschaftliche Wirtschaftsdünger nur geringe Störstoffanteile enthalten, ist der Anteil nichtvergärbare Stoffe in kommunalen Abfällen deutlich höher.

In landwirtschaftlichen Anlagen benötigt man daher zur Aufbereitung meist nur eine Vorgrube mit Rührwerk, um schlecht wasserbenetzende und -lösliche Stoffe (wie z. B. Festmist und NaWaRo's) in die Gärflüssigkeit einzubringen. Im Substrat befindliche Störstoffe wie Steine, Metallteile, Holz etc. werden durch Siebe abgetrennt. Durch den geringen Anteil ist der Arbeitsaufwand zur Reinigung der Abscheidevorrichtungen überschaubar. Lediglich Feinsande werden durch eine falsche Erntetechnik bei NaWaRo's oder durch Geflügelkot mit in die Fermenter eingebracht. Durch die Vergärungsvorgänge sinkt die Viskosität des Substrates deutlich ab und die Feinsande können sedimentieren und am Fermenterboden und an der -wand zementieren, was eine Verringerung des Faulraumvolumens und eine Reduzierung der Wärmeübertragung zur Folge hat. Daher müssen solche Feinsande dauerhaft aus dem Fermenter ausgetragen werden [Eder, Schulz 2006]. Die Gärreste werden in einem Gärrestendlager gesammelt und von dort diskontinuierlich als Dünger landwirtschaftlich genutzt. Auch hier müssen ggf. Maßnahmen zur Verhinderung der Feinsandsedimentation getroffen werden.

In industriellen Abfällen ist der Störstoffanteil meist auch sehr übersichtlich und substratabhängig. Kommunale Abfälle hingegen enthalten einen hohen Störstoffanteil verschiedenster Stoffe. So können sowohl in kommunalen Restabfällen als auch in Bioabfällen Anteile an harten (z. B. Steine, Metallteile), zu großen (z. B. Autoreifen, Fernseher) und sehr elastischen (z. B. Folientüten,

Gummitteile, Nylonstrümpfe) Störstoffen enthalten sein. Weiterhin ist der Feinanteil (z. B. Asche, Gartenerde) naturgemäß sehr hoch. Somit muss für diese Abfälle eine aufwendige Aufbereitung mit Zerkleinerung, Schwerstoff- und Schwimmstoffabtrennung und Gärrestaufbereitung erfolgen. Teilweise müssen, ähnlich wie bei den industriellen Abfällen, die Stoffe noch hygienisiert werden. Die produzierten Gärreste können nach entsprechenden Kontrollen nur bedingt in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Die Störanfälligkeit von Anlagen mit kommunalen Abfällen ist aufgrund der schwierigen Substratsituation im Allgemeinen deutlich höher als die bei Anlagen zur Verarbeitung von landwirtschaftlichen Reststoffen. [Eder, Schulz 2006; Helm 2007]

Die Bewertung von Anlagen zur Abfallvergärung ist wegen der Heterogenität des Materials deutlich komplizierter als bei landwirtschaftlichen Substraten. Aufgrund der saisonal und regional stark schwankenden Substratqualitäten ist ein Vergleich der Vergärungsverfahren nach der Gasausbeute praktisch nicht möglich. Über die Qualität des Endproduktes (Restgaspotential) bzw. der Differenz zwischen Substratgasausbeute und Restgaspotential kann die Effektivität der Biogasanlage untersucht und verglichen werden [Lehner et al. 2010].

#### 4.2.1 Verfahren zur Nassvergärung

##### 4.2.1.1 Anlagen zur Verarbeitung landwirtschaftlicher Substrate

Die meisten landwirtschaftliche Anlagen werden derzeit als einstufige Anlagen ausgeführt und betrieben [Scholwin et al. 2006; Postel et. al 2010]. Häufig wird dabei die Kombination Fermenter-Nachgärer als stehender Fermenter ausgeführt. Der Fermenter besitzt dabei meist eine höhere Raumbelastung als der Nachgärer [Helm 2007]. Ein Großteil des Biogases wird im Fermenter produziert [Helm 2007], so dass man diese Verfahrenskombination nicht als ein zweistufiges System ansehen kann. Zum Einsatz kommen sehr oft volldurchmischte Durchflussreaktoren, welche quasikontinuierlich (mehrmals täglich) beschickt werden.



Abbildung 4-2: übliche landwirtschaftliche Vergärungsanlage [Eder, Schulz 2006]

Die meisten landwirtschaftlichen einstufigen Anlagen werden mit einer Kombination von NaWaRo's (Maissilage, Grassilage, GPS, Körnergetreide etc.) und Wirtschaftsdünger (Gülle, Mist) betrieben. Lediglich in ca. 15 % der einstufigen landwirtschaftlichen Anlagen werden ausschließlich stapelfähige NaWaRo's verwendet [FNR 2010].

Die Raumbelastung des Gesamtsystems liegt im Allgemeinen zwischen 1,5 und 4 kg/m<sup>3</sup>\*d. Die mittlere hydraulische Verweilzeit beträgt im Mittel zwischen 40 und 180 d (z. T. bis 289 d) [FNR 2010]. Bei der Monovergärung von Maissilage kann es zu einem Spurenelementmangel kommen, der die Biogasbildung hemmt [Linke, Mähnert 2005]. Daher muss Anlagen, welche NaWaRo's als Monosubstrat verarbeiten, kontinuierlich eine Spurenelementlösung zugeführt werden, um den Mangel auszugleichen. Die oTS-Methanausbeuten (Ausbeute an reinem Methan auf den Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS) im Substrat bezogen) liegen bei NaWaRo's im Bereich von 360 bis 390 l/kg, was bereits sehr nahe am theoretisch möglichen Wert liegt [Mähnert 2007].

Der Vorteil der einstufigen Nassvergärungsanlagen liegt in der relativ hohen Flexibilität der Anlage gegenüber den Einsatzstoffen. So werden meist flüssige (z. B. Gülle), pastöse (z. B. Mist) und feste (z. B. Maissilage) Substrate gleichzeitig genutzt. Die Mengenverhältnisse sind dabei in gewissen Grenzen variabel. Es kann also je nach Anfall der Substrate in der Landwirtschaft flexibel reagiert werden. Außerdem ist die Technik robust und weitestgehend ausgereift. Der Stoff- und Energieaustausch ist durch die eingesetzte Mischtechnik optimal [Weiland 1989].

Nachteilig ist die relativ geringe Raumbelastung, was insbesondere bei einem Einsatz von NaWaRo's (hoher TS-Gehalt) eine hohe Verweilzeit bedingt, so dass sehr große Reaktoren benötigt werden. Außerdem wird in der Nassvergärung ein hoher Anteil des erzeugten Stroms für die Rührenergie verbraucht (ca. 4 bis 12%), um Entmischungsvorgänge zu verhindern [Grundmann et. al 2006]. Die Rührenergie ist dabei sehr stark von dem eingesetzten Substrat abhängig und kann zwischen 10 Wh/m<sup>3</sup>\*d für Gülle und 500 Wh/m<sup>3</sup>\*d für NaWaRo's liegen [Eder, Schulz 2006]. Beim Ausfall des Rührwerkes kommt es daher sehr schnell zur Bildung von Sink- und Schwimmschichten, die dann nicht mehr aufgerührt werden können, so dass die Reaktoren entleert und komplett neu angefahren werden müssen.

#### 4.2.1.2 Verfahren zur Vergärung kommunaler und industrieller Abfälle

Die Nassvergärungsverfahren für kommunale Abfälle sind an die Verfahren für landwirtschaftliche Substrate angelehnt, die um eine entsprechende Aufbereitungstechnik erweitert wurden. In Abbildung 4-3 werden die Entwicklungen und die daraus resultierenden Verfahren zur Nassvergärung von Abfällen dargestellt. Wie daraus zu erkennen ist, gibt es eine Vielzahl von Anlagen, die auf dem BTA-Verfahren und somit der Pulper-Technologie basieren.

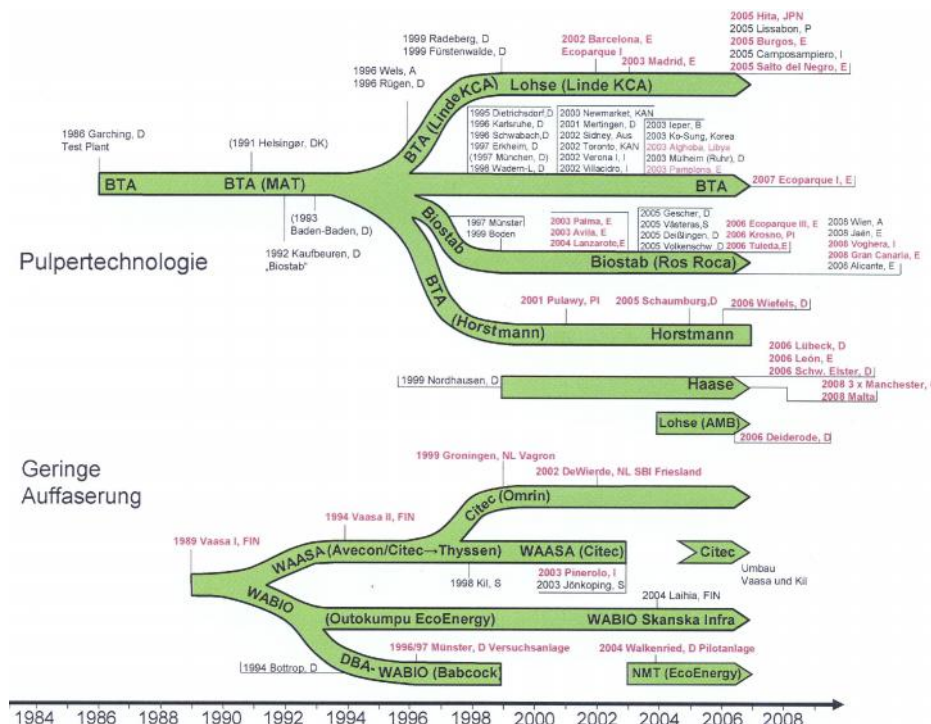


Abbildung 4-3: Entwicklung der Nassvergärung von Abfällen [Schu, Schu 2007]



Das erste Verfahren zur Vergärung von Abfällen war das BTA-Verfahren, dessen Funktion in Abbildung 4-4 schematisch dargestellt ist. Die Zerkleinerung des Abfalls erfolgt über einen Schredder. Das zerkleinerte Material wird dann in einem Pulper mit Prozessflüssigkeit gemischt und zu einer flüssig-pastösen Masse verarbeitet. Im Pulper erfolgt auch ein Schwerstoffaustrag (Steine, Metalle) und eine Abscheidung von Schwimmstoffen (Folien). Im anschließenden Sandfang werden noch feinere Schwerstoffe (Sand, Asche) abgeschieden. Das so konfektionierte Substrat wird dann im Fermenter zu Biogas vergoren. Anschließend erfolgt noch eine Fest-Flüssig-Trennung und die Kreislaufführung bzw. Entsorgung der Reststoffe.

Die Biogasausbeute liegt im Bereich von 300 bis 500 Nm<sup>3</sup>/t<sub>oTS</sub>. Der Prozess wird mit Raumbelastungen von ca. 3 bis 6 kg/m<sup>3</sup>\*d gefahren. Nur ca. die Hälfte des in den Fermenter eingetragenen oTS wird zu Biogas umgesetzt, was mit der relativ kurzen Verweilzeit der Pülpe von ca. 7 Tagen zu erklären ist. Der Eigenbedarf an elektrischer Energie ist mit ca. 50 % sehr hoch. [Hoppenheit et al. 1998; Hoppenheit et al. 2000]

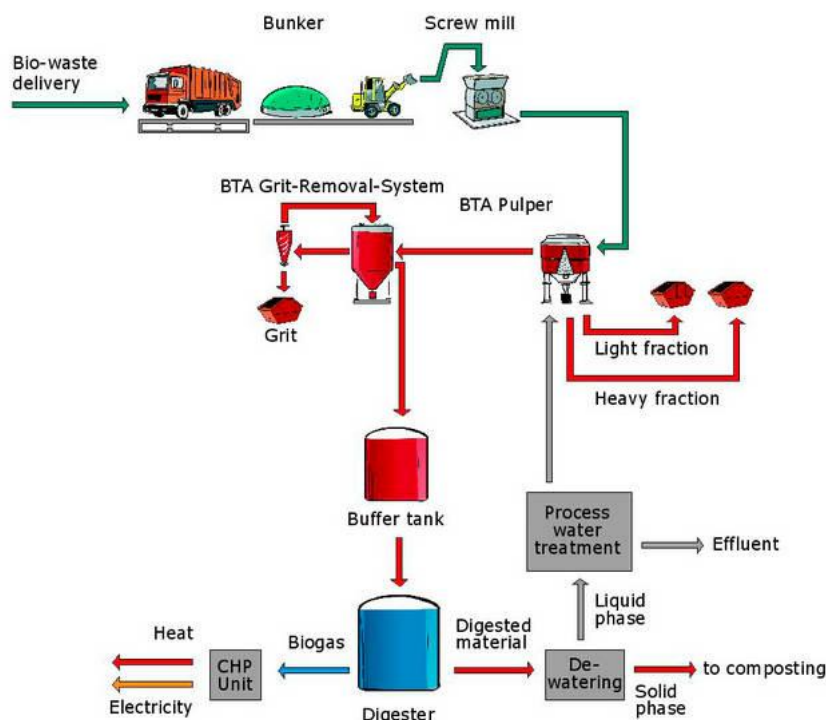


Abbildung 4-4: BTA-Verfahren – Prinzipdarstellung [BTA-Technologie 2011]

Das Wabio-Verfahren arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip. Die Abfälle werden hier gesiebt, der Siebdurchlauf wird geschreddert und dann nicht in einem Pulper, sondern in einem Nasszerkleinerer aufbereitet. Es erfolgt keine weitere Schwimmschichtabtrennung. Allerdings ist diese Technologie, wie in Abbildung 4-3 ersichtlich, nicht zur Marktreife durchgedrungen, so dass nur wenige Prozessdaten vorliegen.

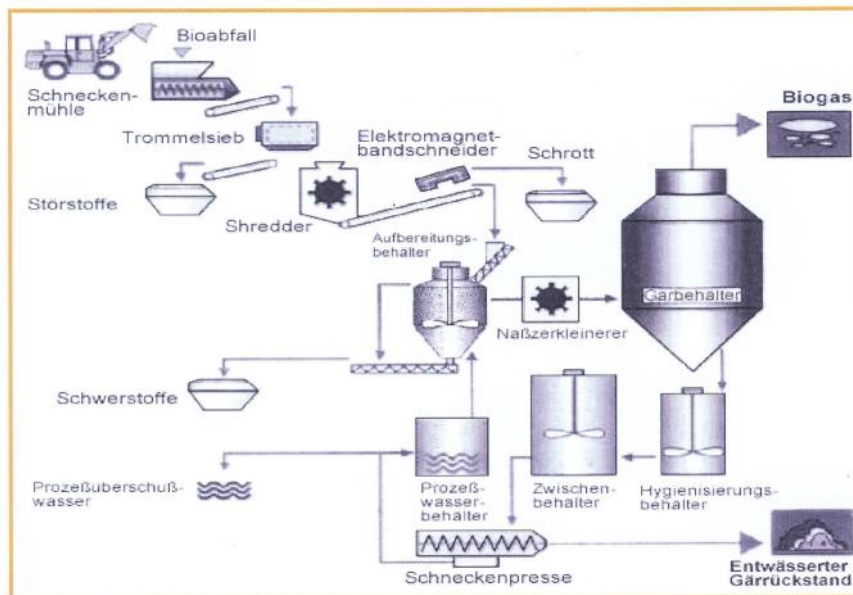


Abbildung 4-5: Vergärungsanlage Bottrop [Deutsche Umwelt Hilfe 2011]

## 4.2.2 Verfahren zur Trockenvergärung

### 4.2.2.1 Verfahren zur Nutzung landwirtschaftlicher Substrate

In der Landwirtschaft haben sich einstufige Trockenvergärungsanlagen nicht durchgesetzt. Das hat einerseits den Grund, dass für einstufige Trockenvergärungsanlagen nur Festmist als Grundlage genutzt werden kann. Der Einsatz von NaWaRo's ist aufgrund des hohen Versäuerungspotentials deutlich eingeschränkt. Für reinen Festmist sind die Anlagen aber technologisch zu aufwendig. Außerdem ist der Anfall größerer Mengen Festmist deutlich stärker beschränkt (jährliches Aufkommen in Deutschland ca. 32 Mio t Festmist im Gegensatz zu ca. 150 Mio t Gülle) [Schuchardt, Vorlop 2010]. Durch die Struktur größerer landwirtschaftlicher Betriebe mit der Substratbereitstellung von Gülle, Festmist

und NaWaRo's sind solche Anlagen nur eingeschränkt verwendbar. Daher haben sie sich in der landwirtschaftlichen Praxis nicht durchgesetzt [FNR 2010].

Das von Wellinger und Baserga in den 90-er Jahren entwickelte ANACOM-Verfahren wurde nicht in die Industriereife überführt [Eder, Schulz 2006]. Für Festmist wurden bei einer Verweilzeit von 16...30 Tagen und einer Temperatur von 32 °C Biogasausbeuten von 190...320  $I_{\text{Biogas}}/\text{kg}_{\text{OTS}}$  (abhängig von der Verweilzeit) gewonnen mit einem Methangehalt von 51 %...54 %. [Baserga et al. 1994] Das entspricht einer Ausbeute von ca. 185  $I_{\text{Methan}}/\text{kg}_{\text{OTS}}$ , was in etwa den KTBL-Richtwerten entspricht [KTBL 2010].

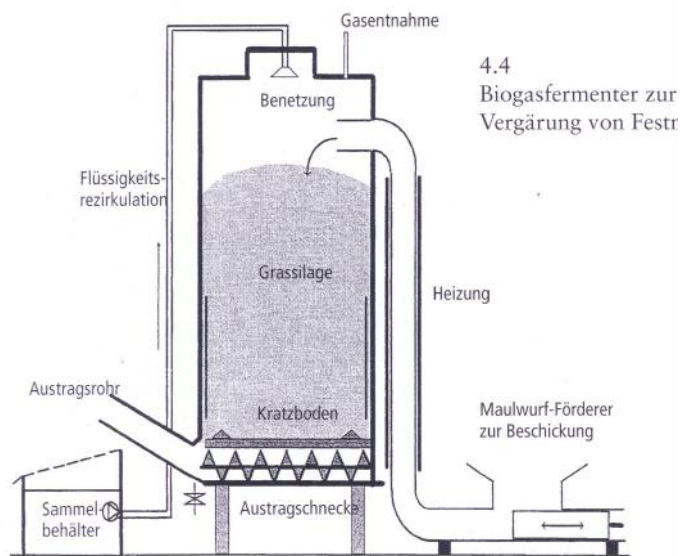


Abbildung 4-6: Verfahrensprinzip ANACON-Verfahren [Eder, Schulz 2006]

Ein weiteres Verfahren zur einstufigen Feststoffvergärung ist das Folienschlauchverfahren der Firma AG-BAG. Dieses Verfahren wurde im Großversuch im Jahre 2002/2003 am sächsischen Lehr- und Versuchsgut in Köllitsch erprobt [LfL 2005].

Bei diesem Verfahren wird zunächst der Festmist, ggf. in Mischung mit kleinen Mengen anderer landwirtschaftlicher Substrate, einer dreitägigen Vorrotte ohne Zwangsbelüftung unterzogen. Das so erwärmte Substrat wird in Siloschläuche gepresst und gasdicht verschlossen. Das sich entwickelnde Biogas wurde an der Versuchsanlage in einem Gasspeicher gesammelt und verstromt.

Im Großversuch wurden Liegezeiten der Schläuche von 43 bis 160 Tagen realisiert. Dabei wurden Gasausbeuten von 10 bis 200 l<sub>Biogas</sub>/kg<sub>oTS</sub> erreicht. Der Methangehalt lag bei ca. 55 Vol-%. [LfL 2005]

Die Gasausbeuten sind im Vergleich zu den KTBL-Richtwerten zu gering und schwanken extrem. Der Grund für die Schwankung war die unzureichende Temperatur in der Vergärung. Da in der Vergärung nur wenig Wärme durch die Bakterien produziert wird, sinkt bei unzureichender Wärmeisolierung die Temperatur im Vergärungsprozess schnell ab. Dadurch wird außerdem der Stoffwechsel der Bakterien verringert, so dass eine geringere Wärmeabgabe der Bakterien erfolgt. Um diesen Effekt zu verhindern, muss entweder der Biogasreaktor sehr gut isoliert oder beheizt werden.

In Köllitsch waren die Schläuche zunächst nur unzureichend isoliert, später erfolgte eine bessere Isolierung und der Einbau einer Fußbodenheizung. Trotzdem konnte keine konstante Temperatur im Gärprozess gehalten werden. Aufgrund der geringen Gasausbeuten und anderer Probleme wurde das Verfahren nicht weiter in die Praxis umgesetzt.



Abbildung 4-7: Ansicht Folienschlauchvergärung [LfL 2005]

## 4.2.2.2 Verfahren zur Behandlung von Abfällen

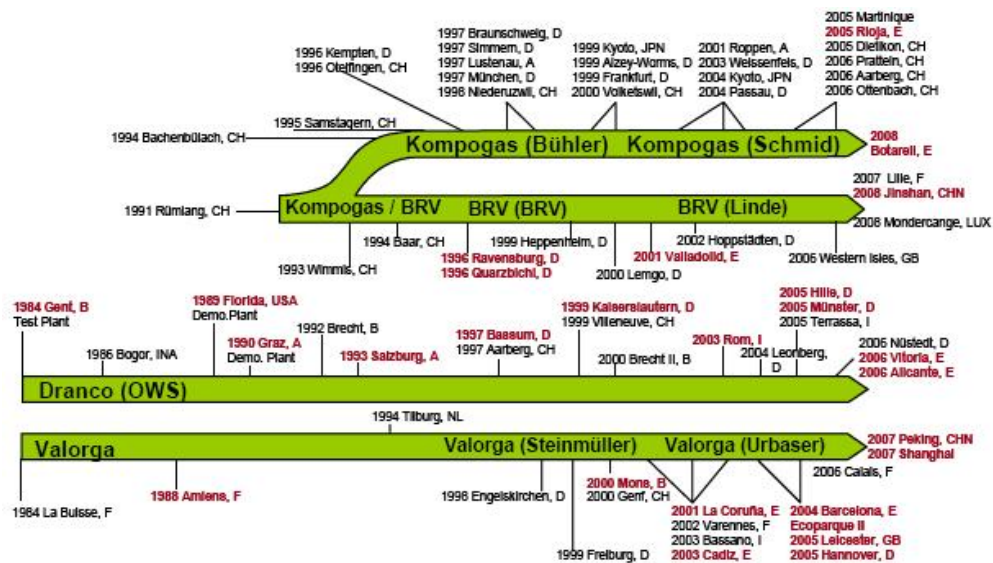


Abbildung 4-8: Entwicklung der Trockenvergärungsanlagen [Schu, Schu 2007]

Für die Behandlung von Siedlungsabfällen wurden in den 80-er Jahren erste Trockenvergärungsverfahren mit dem Ziel entwickelt, den Massenstrom deutlich zu reduzieren [Kraft 2004]. Daraus resultiert, dass die Kapazitätsanforderungen für die nachfolgenden Maschinen und Anlagen günstiger sind und die Endablagerungskapazitäten außerdem besser genutzt werden können. Am Markt haben sich vier verschiedene Vergärungsverfahren etablieren können (Abbildung 4-8).

Das Dranco-Verfahren wurde von der Fa. OWS aus Gent entwickelt. Es arbeitet mit einem senkrecht stehenden Vergärungsreaktor, in dem das Material undurchmischt von oben nach unten im Plug-flow geführt wird. Die Animpfung des Materials erfolgt durch eine intensive Mischung von Frischmaterial und Gärrest. Der Fermenter wird meist thermophil betrieben. Die Gesamtverweilzeit für die Bioabfälle liegt bei ca. 15 bis 20 Tagen [Nelles, Morschenk 2011; de Baere et al 1986; de Baere et al 1987; Six, de Baere 1992].

In der Praxis führt die konische Reduzierung am Boden zu Problemen mit Verstopfungen insbesondere bei faserreichem Material. Die Angaben für die Raumbelastung im Dranco-Verfahren schwanken zwischen 1 und 20 kg<sub>oTS</sub>/m<sup>3</sup>\*d. Die Gasaussbeuten liegen mit 200 bis 400 l/kg<sub>oTS</sub> im durchschnittlichen Bereich. [Edelmann, Engeli 2005; Baeten, Verstraete 1992]

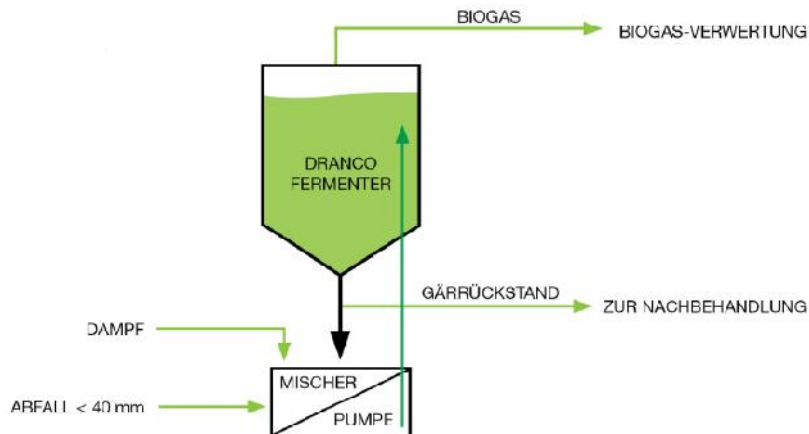


Abbildung 4-9: Verfahrensprinzip Dranco Verfahren [Six, de Baere 1992]

Das Valorga-Verfahren wurde von der Fa. Hese aus Gelsenkirchen entwickelt. Es arbeitet mit einem senkrecht stehenden Vergärungsreaktor, in dem das Material radial im Plug-flow geführt wird. Die Animpfung des Substrates erfolgt durch eine Mischung von Frischmaterial und Gärrest, indem das Material zunächst aufwärts und anschließend abwärts den Reaktor durchströmt. Im aufwärtsgeführten Teil des Reaktors wird Biogas eingedüst. Der Fermenter wird meist mesophil oder thermophil betrieben. Die Gesamtverweilzeit für die Bioabfälle liegt bei ca. 20 Tagen. [Fruteau de Laclos et al. 1997; Nelles, Morschenk 2011; Märkl, Friedmann 2006]

In der Praxis führen Sandablagerungen zu Problemen im aufwärtsgeführten Teil des Reaktors. Die Angaben für die Raumbelastung im Valorga-Verfahren schwanken zwischen 3 und 15  $\text{kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ . Die Gasausbeuten liegen mit ca. 300  $\text{l}/\text{kg}_{\text{OTS}}$  im durchschnittlichen Bereich. [Edelmann, Engeli 2005; Baeten, Verstraete 1992]

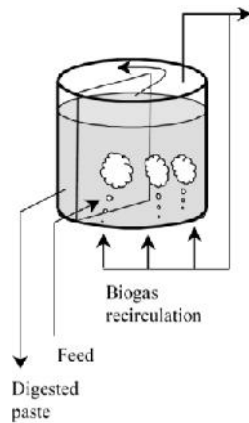


Abbildung 4-10: Verfahrensprinzip Valorga Verfahren [Nelles, Morschenk 2011]

Das Kompogas-Verfahren wurde von der Fa. Kompogas aus Glattbrugg (Schweiz) entwickelt. Es arbeitet mit einem waagerechten Vergärungsreaktor, in dem das Material horizontal geführt und durchmischt wird. Die Animpfung des Materials erfolgt durch eine externe Mischung von Frischmaterial und Gärrest. Der Fermenter wird thermophil betrieben. Die Gesamtverweilzeit für die Bioabfälle liegt bei ca. 15 Tagen. [Nelles, Morschenk 2011; Wellinger et al. 1993; Märkl, Friedmann 2006].

Die Betriebsführung ist ohne größere Probleme möglich. Die Raumbelastung im Kompogas-Verfahren liegt bei 10...17 kg<sub>oTS</sub>/m<sup>3</sup>\*d. Die Gasausbeuten liegen mit ca. 250...600 l/kg<sub>oTS</sub> im oberen Bereich. [Edelmann, Engeli 2005]

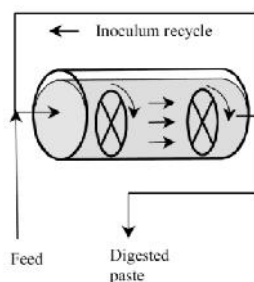


Abbildung 4-11: Verfahrensprinzip Kompogas Verfahren [Nelles, Morschenk 2011]

Das BRV-Verfahren wurde von der Fa. Linde KCR aus Dresden entwickelt. Es arbeitet mit einem waagrecht liegenden Vergärungsreaktor, in dem das Material horizontal geführt und mit querliegenden Paddelrührwerken durchmischt wird. Die Animpfung des Materials erfolgt durch eine externe Mischung von Frischmaterial und Gärrest. Der Fermenter wird thermophil betrieben. Die Gesamtverweilzeit für die Bioabfälle liegt bei ca. 20 Tagen. [Nelles, Morschenk 2011]

Die Betriebsführung ist ohne größere Probleme möglich. Die Raumbelastung im BRV-Verfahren liegt bei ca.  $4 \text{ kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ . Die Gasausbeuten liegen mit ca.  $380 \text{ l/kg}_{\text{OTS}}$  im durchschnittlichen Bereich. [Edelmann, Engeli 2005]

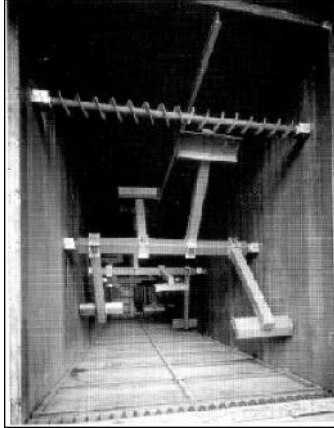


Abbildung 4-12: Darstellung BRV-Verfahren [Edelmann, Engeli 2005]

### 4.3 Bestehende zweistufige Verfahren

#### 4.3.1 Bestehende zweistufige Verfahren ohne Feststoffabtrennung

Die Unterscheidung von zweistufigen Vergärungsverfahren ohne Feststoffabscheidung und einstufigen Nassvergärungsverfahren ist nicht immer eindeutig. Die bei den zweistufigen Verfahren durchgeführte Hydrolyse ist meist nicht vollständig, so dass in der Methanisierungsstufe eine weitere Hydrolyse stattfinden kann. Somit ist die Hydrolysestufe bei zweistufigen Verfahren ohne Feststoffabtrennung eine intensive Vorbehandlung, um die Abbauprozesse in der zweiten Stufe zu beschleunigen. In einstufigen Verfahren hingegen werden die Substrate z. T. ebenfalls in Substratspeichern zwischengelagert, in denen auch hydrolytische Vorgänge stattfinden.

Das erste zweistufige Vergärungsverfahren ohne Feststoffabtrennung wurde von der Fa. DSD-CTA entwickelt und ist als „Plauener Verfahren“ bekannt. Das Verfahren wurde ursprünglich für die Behandlung von Hühnerkot entwickelt. In dem Verfahren werden in einer separaten aerob betriebenen Hydrolysestufe Hühnerkot und Bioabfälle versäuert. Das Substrat wird anschließend in mehreren Reaktoren weiter zu Biogas vergoren.



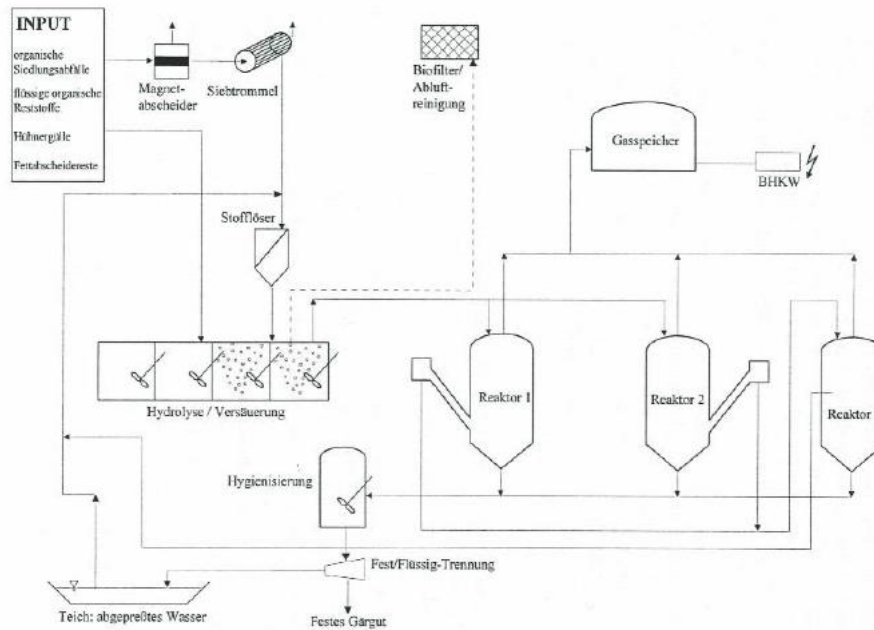


Abbildung 4-13: Prinzipskizze Plauener Verfahren [TU DD 2011]

Von anderen Unternehmen wurden ähnliche Verfahren entwickelt. Dabei wird aber meist die Hydrolyse anaerob betrieben und das Hydrolysegas zusammen mit dem Biogas verwertet. Die Hydrolyse wird in einem separaten Vorbehälter unkontrolliert durchgeführt, in dem das Substrat aufgrund der Verweilzeit in dem Hydrolysetank versäuert wird. Anbieter solcher Systeme sind bzw. waren die Firmen Bio-System (jetzt GICON) aus Konstanz, die TBW aus Frankfurt, Schwarting Umwelttechnik aus Flensburg, Linde-KCA aus Dresden, R.O.M. aus Frauenfeld (CH) u.a. [Schäfer 1998; Gessler, Keller 1995; Weiland 2001-1; Demuth 1997]. Letztendlich konnten sich diese Systeme am Markt aber nicht durchsetzen, da die Hydrolyse aufgrund der hohen Biomassekonzentration relativ schnell den Bereich der Selbsthemmung erreicht und somit der biochemische Prozess zum Erliegen kommt.

Tabelle 4-1 macht die Unterschiede der Verfahren deutlich, insbesondere die mit weniger als 7 Tagen relativ kurzen Verweilzeiten in der Hydrolyse. In dieser Zeit kann lediglich eine Vorhydrolyse stattfinden, die sich durch die starke Säurebildung selbst hemmt [Langhans 1999]. Die Verweilzeiten in der anschließenden Methanisierung sind dann bedingt durch die langen Generationszeiten der Methanbakterien deutlich höher. Die Gesamtverweilzeit liegt meist etwas unter der von einstufigen Anlagen. Die Raumbelastung liegt mit

Ausnahme des Schwarting-Uhde-Verfahrens im unteren Bereich für Bioabfallanlagen.

Tabelle 4-1 Betriebsparameter zweistufiger Anlagen zur Vergärung von Bioabfall  
[nach Gessler, Keller 1995]

Verfahren	Betriebstemperatur		Verweilzeit		Raumbelastung $\text{Kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$
	Hydrolyse	Methanisierung	Hydrolyse	Methanisierung	
Plauener Verfahren	Unbeheizt (ca. 10 °C)	Mesophil (ca. 37 °C)	3...5 d	8...12 d	4...7
Schwarting Uhde	Mesophil (32...38 °C)	Thermophil (52...58 °C)	1...3 d	4...6 d	20...25
Linde KCA	k. A.	Thermophil (50...60 °C)	5...7 d	12...15 d	k. A.
D.U.T.	Mesophil (28...30 °C)	Thermophil (55 °C)	3...5 d	12...20 d	5

In landwirtschaftlichen Anlagen wird eine Vorhydrolyse ohne Feststoffabtrennung von der Firma Bionova praktiziert. Auch dort wird festgestellt, dass der pH-Wert innerhalb von ca. 20 h einen stabil niedrigen Wert erreicht. Die aerobe Hydrolyse erreicht höhere Konzentrationen an organischen Säuren als die anaerob durchgeführte. Dabei war eine Verweilzeit von 0,8 d bereits ausreichend für den Substrataufschluss und führte zu einer Erhöhung der Ausbeute. [Rabe 2009]

#### 4.3.2 Bestehende zweistufige Verfahren mit Feststoffabtrennung

Zweistufige Nassvergärungsverfahren mit Feststoffabtrennung werden nur für Abfälle verwendet. Bekannte Verfahren sind z. B. das Noell-Fal-Anaergie-Verfahren der Firma Noell aus Würzburg, und das Prethane-Biopaq-Verfahren der Firma Paques aus Bilthoven (NL).

Die Verfahren arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip. Zunächst werden die Abfälle aufbereitet (gesiebt, geschreddert etc.), dann angemaischt und einer Hydrolyse unterzogen. In dieser Zeit hydrolysieren und versäuern die leicht bis mäßig abbaubaren Bestandteile im Biomüll. Nach einer hydraulischen Verweilzeit von wenigen Tagen wird das hydrolysierte Substrat abgezogen und eine Fest-

Flüssig-Trennung durchgeführt. Die Flüssigkeit wird in einem separaten Methanreaktor zu Biogas vergoren und nach einer Schlammabtrennung z. T. erneut zum Anmischen genutzt. Als Abprodukte fallen somit der Hydrolyserest an, der aerob weiterbehandelt wird, sowie ein Anaerobschlamm und das Abwasser. [Harmsen et al. 1997]

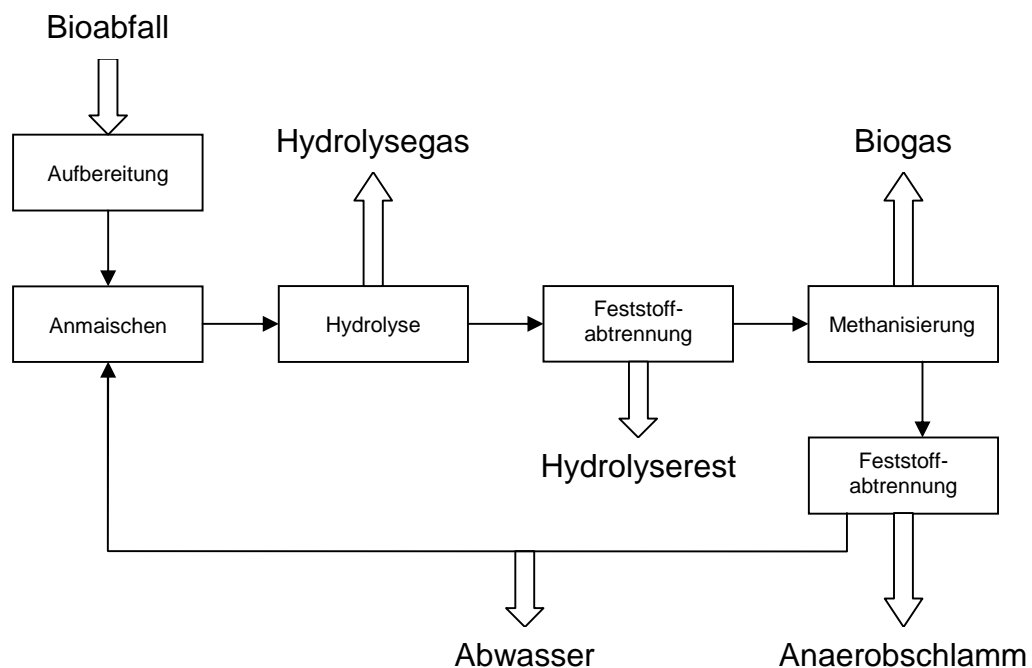


Abbildung 4-14: Grundfließbild des Noell-Fal-Anaergie-Verfahrens  
[nach Harmsen et al. 1997]

Kennzeichnend für die zweistufigen Nassvergärungsverfahren mit Feststoffabtrennung sind die sehr niedrigen Verweilzeiten, aber auch der höhere apparatetechnische Aufwand.

Die Hydrolyse von Bioabfall ist mit einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Wie in Abbildung 4-15 zu erkennen, wird das Maximum der Säureausbeute bereits nach 24 h erreicht. Danach finden nur noch Umbauvorgänge statt, so dass die Milchsäurekonzentration absinkt und aufgrund der niedrigeren  $pK_s$ -Werte der Fettsäuren gegenüber Milchsäure der pH-Wert ansteigt. [Harmsen et al. 1997; Langhans 1999]

Durch den schnellen Hydrolyseprozesses können kurze Verweilzeiten in den Hydrolysereaktoren eingestellt werden. In dieser Zeit werden zunächst die leicht

und mittelschwer abbaubaren Substrate hydrolysiert. Die schwerer abbaubaren Substrate, wie z.,B. Cellulose, werden mit dem Feststoff ausgetragen und weiter behandelt.

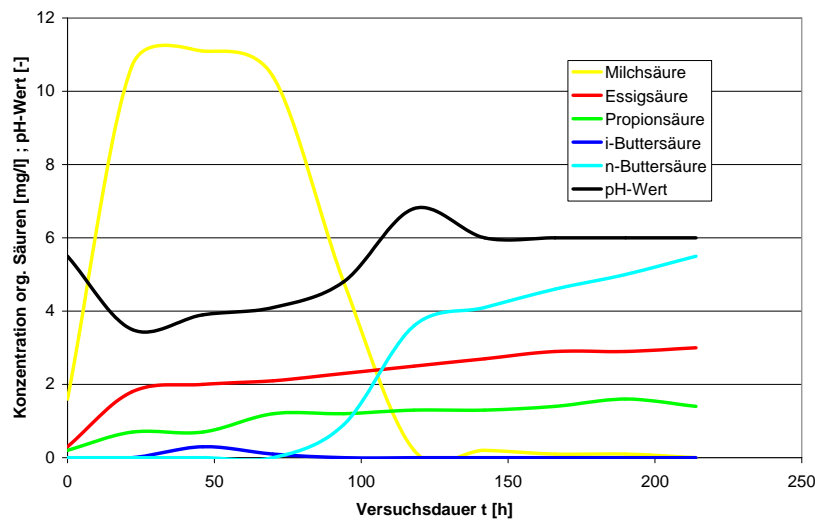


Abbildung 4-15: Bildung organischer Säuren und pH-Wert bei der Bioabfallhydrolyse  
[nach Harmsen et al. 1997]

Tabelle 4-2 Betriebsparameter zweistufiger Anlagen mit Feststoffabscheidung zur Vergärung von Bioabfall [Gessler, Keller 1995]

Verfahren	Betriebstemperatur		Verweilzeit		Raumbelastung Kg <sub>OTS</sub> /m <sup>3</sup> *d
	Hydrolyse	Methanisierung	Hydrolyse	Methanisierung	
BTA	Mesophil (ca. 35 °C)	Mesophil (ca. 35 °C)	3..5 d	2...3 d	4...10
Prethane-Biopaq	Mesophil (32...40 °C)	Mesophil (32...40 °C)	3...5 d	2 d	5...10
An-Anaerob	Mesophil (ca. 32 °C)	Mesophil (ca. 35 °C)	3 d	2 d	k. A.
Noell-Far-Anaergie	Mesophil (30...37 °C)	Mesophil (ca. 30 °C)	3...5 d	10...15 d	25...35

In Abbildung 4-16 ist das Fließbild des Prethane-Biopaq-Verfahrens dargestellt. Der apparatetechnische Aufwand ist sehr hoch. Das ist auch ein Grund, aus dem sich diese Verfahren nicht am Markt durchgesetzt haben.

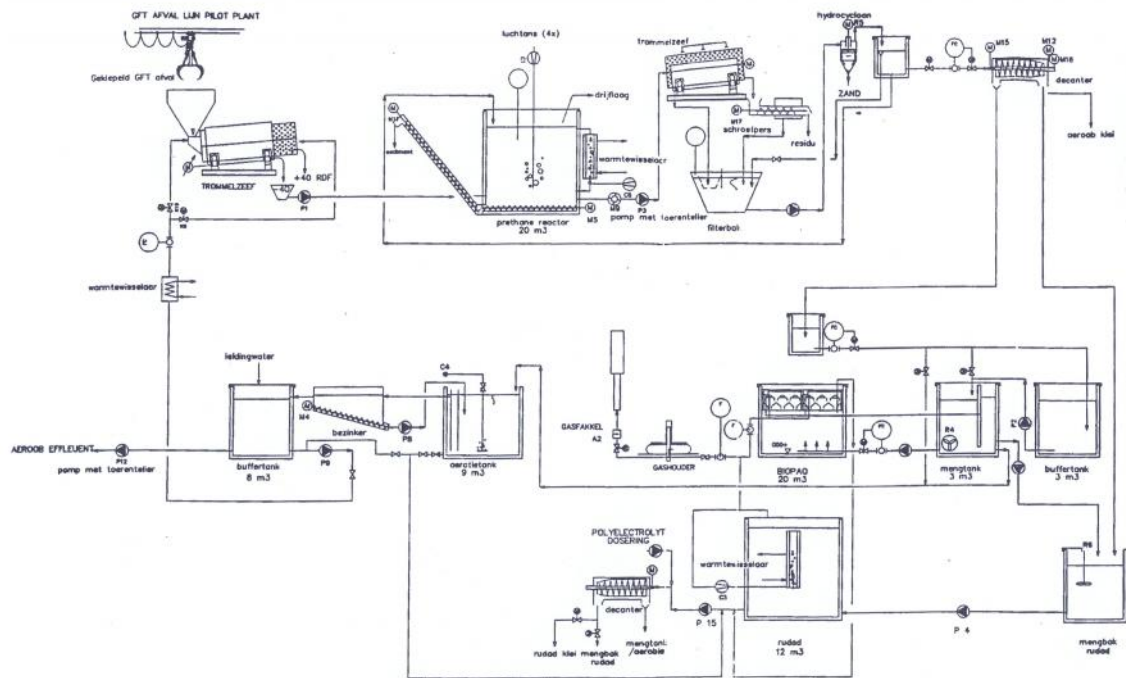


Abbildung 4-16: Verfahrensfließbild Prethane-Biopaq-Verfahren [Brinkman, Schulz 1997]

## 4.4 Zweistufige Trockenvergärungsverfahren

### 4.4.1 Zweistufige Anlagen mit batchweise Beschickung

Das erste zweistufige Verfahren zur Vergärung von Bioabfällen wurde von Rijkens entwickelt und von den Firmen AN Maschinen und Umwelttechnik Bremen und Heidemiji Arnheim vertrieben. [Rijkens 1981; Hofenk et al. 1986; Weiland 2001-1]

In dem Verfahren wird eine Schüttung von biogen-organischem Material bzw. Bioabfällen im Hydrolysereaktor mit einer wässrigen Flüssigkeit besprüht. Diese sickert durch die Schüttung hindurch und nimmt die dort gebildeten Säuren auf. Die ablaufende Flüssigkeit wird von Sand gereinigt und in einem separaten Methanreaktor zu Biogas vergoren. Die aus dem Methanreaktor verdrängte säurearme Flüssigkeit wird wieder zurück in den Hydrolysereaktor geleitet und erneut versprüht. Diese Art von Hydrolyseverfahren wird auch als Perkolation bezeichnet, der Gesamtprozess als Bioleaching bzw. Leach-Bed-Prozess. [Chyoweth et al. 1992 ; Weiland 2001-2]

Ausgehend von dem Grundverfahren wurden verschiedene Verfahrensvarianten entwickelt und zwar bisher immer Zwitterverfahren von ein- und zweistufigen Verfahren, da keine separate Hydrolyse durchgeführt wird, sondern der Hydrolysereaktor in unterschiedlichem Maße zur Biogasbildung mitgenutzt wird.

Die einfachsten und auch weitestgehend einstufigen Prozesse sind Verfahren mit batchweiser Beschickung ohne separaten Methanreaktor. Sie bestehen aus Fermenterboxen, die mit einer Mischung aus Substrat und vergorenem Feststoff zur Animpfung befüllt werden. Je nach Versäuerungspotential des Frischsubstrates kann das Impfmateriel bis zu 70 % des Mischungsanteils ausmachen [Kusch et al. 2006].

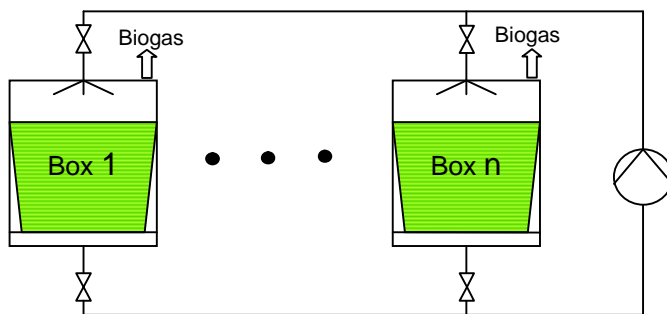


Abbildung 4-17: Verfahrensschema einfache Boxenvergärung

Es werden mehrere Boxen gleichzeitig, aber zeitversetzt in möglichst ähnlichen Intervallen, befüllt. Dabei sind zur Aufrechterhaltung eines weitestgehend kontinuierlichen Gasflusses mindestens 4 Reaktoren notwendig [Bos, Westphal 1995]. Zur Vergärung werden die Boxen gasdicht geschlossen und zusätzlich, je nach Verfahren, wird eine bestimmte Menge Flüssigkeit perkoliert. Zur Vergleichmäßigung großer Säuremengen kann dabei auch die Flüssigkeit im Kreuzstrom geführt werden, d. h. eine säurereiche Flüssigkeit (aus einer frisch befüllten Box) kann über das Substrat in einer Box mit säurearmem Ablauf (welche bereits vor längerer Zeit befüllt wurde) versprüht werden. So wird eine pH-Wert Absenkung und eine Hemmung des Methanisierungsprozesses in einer frisch befüllten Box reduziert, wenngleich nicht vollständig vermieden [Mumme 2008]. Eine frisch befüllte Box wirkt somit im begrenzten Umfang als Hydrolysereaktor. Gleichzeitig wirkt die Box mit dem älteren Substrat als Festbettmethanreaktor. Daher kann die Aussage von Scherer, dass die Zirkulation der Prozessflüssigkeit in erster Linie der Herstellung des Organismen-

Substrat-Kontaktes dient, nur in streng einstufig gefahrenen Anlagen (Flüssigkeit wird nur in der jeweiligen Box zirkuliert) bestätigt werden [Scherer 1995].

Die meisten Boxen-Fermenter werden mit Radladern u. ä. mobiler Technik beschickt. Somit ist der anlagen- und maschinentechnische Aufwand gering [Weiland 2006]. Die Flüssigkeit wird meist in kleineren Behältern (Perkolattank bzw. Sickerwassersammeltank) zwischengespeichert, die der Erwärmung der Kreislaufflüssigkeit und dem Ausgleich von Flüssigkeitsverlusten und -überschüssen dienen.

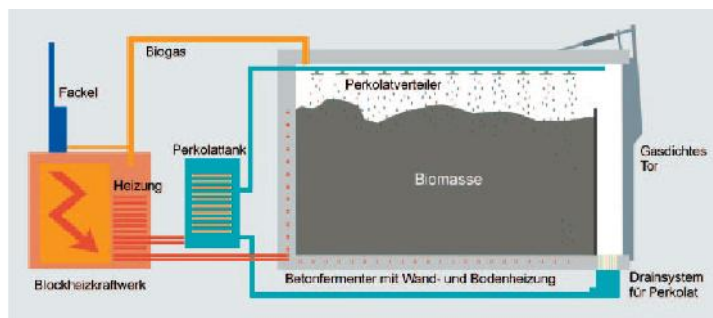


Abbildung 4-18: Prinzipschema einfache Boxenfermenter [Bekon 2011]

Verfahren mit batchweiser Beschickung ohne separaten Methanreaktor werden von den Firmen BEKON (Unterföhring), BIOferm (Waldmünchen) und BIOCELL (Arnhem NL) vertrieben. Wissenschaftliche Untersuchungen zu Betriebsparametern der Anlagen wurden nur in geringem Maße durchgeführt. So wurde für Bioabfall in einer technischen Versuchsanlage eine Methanausbeute von  $190 \text{ l/kg}_{\text{OTS}}$  bei einer Raumbeladung von  $7,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  und 32 d Verweilzeit gemessen [Chynoweth et al. 1992]. Für NaWaRo's wurden in einer großtechnischen Anlage Methanausbeuten von  $116 \text{ l/kg}_{\text{OTS}}$  gemessen, wobei die geringe Ausbeute auf technische Mängel und eine aerobe Vorrotte zurückgeführt wurde [Gronauer, Aschmann 2003]. Neuere Praxis-Untersuchungen weisen deutlich höhere Methanausbeuten von ca.  $275 \text{ l/kg}_{\text{OTS}}$  aus. Allerdings ist die Ausbeute gegenüber anderen Verfahren etwas geringer und das Restgaspotential höher. Die realen Verweilzeiten liegen dabei bei 40...80 d, bei einer Raumbelastung von ca.  $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  [FNR 2010].

Wenn dem Verfahren ein separater Methanreaktor zugeschaltet wird, entsteht daraus ein Trockenvergärungsverfahren mit batchweiser Beschickung mit separatem Methanreaktor. Dieses Verfahren entspricht der ursprünglichen

Konzeption von Rijkens [Hofkens et al. 1986]. Als Methanreaktor werden dabei Hochleistungsreaktoren der Bauart UASB, Festbettreaktor und EGSB verwendet. In den Reaktoren werden die Methanbakterien in Form von Schlamm bzw. Granulat (UASB, EGSB) oder an Füllkörpern (Festbett) trägerfixiert, um ein Ausschwämmen zu verhindern. Somit können sehr kurze Verweilzeiten realisiert werden [Meyer et al. 2005].

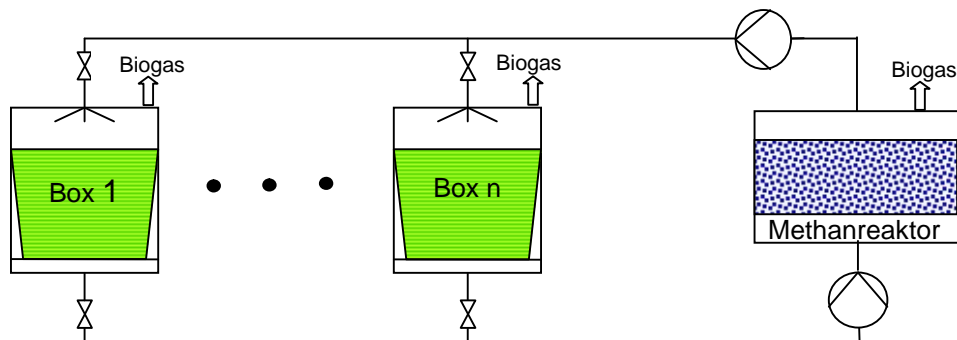


Abbildung 4-19: Verfahrensschema Boxenvergärung mit separatem Methanreaktor

Der Aufbau der Boxen ist ähnlich derer, des Verfahrens ohne Methanreaktor. Die ablaufende Flüssigkeit wird hier aber über den Methanreaktor geleitet, welcher zusätzlich Säure abbaut. Dadurch kann auf eine Mischung des Substrates mit vergorenem Feststoff verzichtet werden.

Nach diesem Verfahrensprinzip arbeitet das MUSTAC-Verfahren, das bei 37 °C betrieben wird, einen UASB-Reaktor besitzt und aus Bioabfall, bei einer Raumbelastung von 6,4 kg/m<sup>3</sup>\*d, eine Methanausbeute von 270 l/kg<sub>oTS</sub> bei 10 d Verweilzeit erzeugt [Han et al. 2002].

Für NaWaRo's wurde von der Fa. Looch (Hamburg) das TNS-Verfahren entwickelt. Die Pilotanlage in Pirow besitzt vier Boxen, wobei eine Box als Methanreaktor nach dem Sedimentationsprinzip arbeitet [Linke, Heiermann 2006]. Die Raumbelastung liegt bei 4 kg/m<sup>3</sup>\*d. Die Methanausbeute liegt bei der Mischung von Putenmist und Maissilage bei 300 l/kg<sub>oTS</sub> bzw. rechnerisch für Mais bei 340 l/kg<sub>oTS</sub> [Linke et al. 2006].

Nach einem etwas anderen Prinzip arbeitet das Einstauverfahren des IB Ratzka (Ostrau). Die Hydrolyseboxen werden dort nicht von oben nach unten durch eine Perkolation durchströmt, sondern die Flüssigkeit wird von unten nach oben eingestaut. Die Verweilzeit des Verfahrens liegt bei 16...51 Tagen bei einer



Raumbeladung von  $8 \dots 10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ . Dabei werden Methanausbeuten von  $350 \dots 410 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OTS}}$  für NaWaRo's erreicht. [Mumme 2008]

Der große Vorteil der Boxenverfahren ist die weitestgehende Unempfindlichkeit gegenüber Störstoffen. Der geringere Elektro-Eigenenergieverbrauch der Bio-leachingverfahren von ca. 1% gegenüber 4...12% bei Nassvergärungsanlagen, wie er mehrfach in der Literatur beschrieben ist, kann durch Praxiserfahrungen aber nicht bestätigt werden. [Ahring 2003; Grundmann et al. 2006]

#### 4.4.2 Zweistufige Anlagen mit kontinuierlicher Beschickung

Zweistufige Anlagen mit kontinuierlicher Beschickung konnten sich aufgrund des hohen apparatetechnischen Aufwandes bislang noch nicht durchsetzen.

Das ATF-Verfahren ähnelt dem oben beschriebenen Verfahren ohne separaten Methanreaktor, nur dass hier die Beschickung kontinuierlich erfolgt. Der Vergärungsprozess erfolgt in einem stehenden Fermenter, der kontinuierlich mit einer Mischung aus Gärrest und frischem Bioabfall befüllt wird. Das Material wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt und dabei gleichzeitig perkoliert. Das Perkolat wird am Boden des Reaktors abgeschieden und im Kreis gepumpt. Die Verweilzeit der Abfälle beträgt  $20 \dots 25 \text{ d}$ , die Biogasausbeute ca.  $50 \dots 100 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{Bioabfall}}$ . [Stegmann et al. 1998]

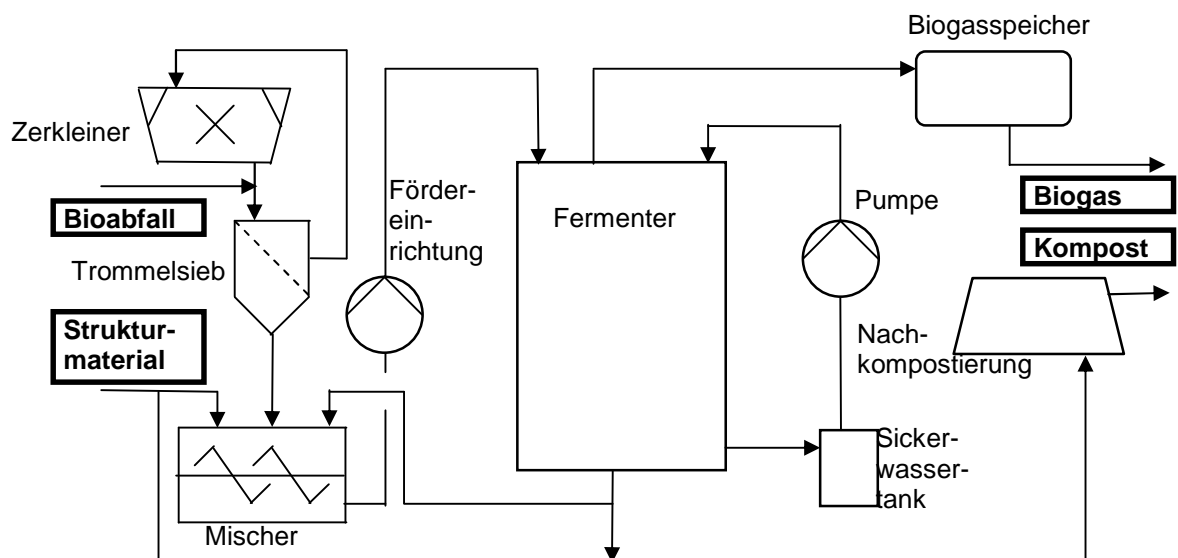


Abbildung 4-20: Verfahrensschema ATF-Verfahren [ nach Stegmann et al. 1998]

Es wurden aber auch mehrere zweistufige Perkulationsverfahren entwickelt. Abbildung 4-21 gibt einen Überblick über die Entwicklungsschritte.

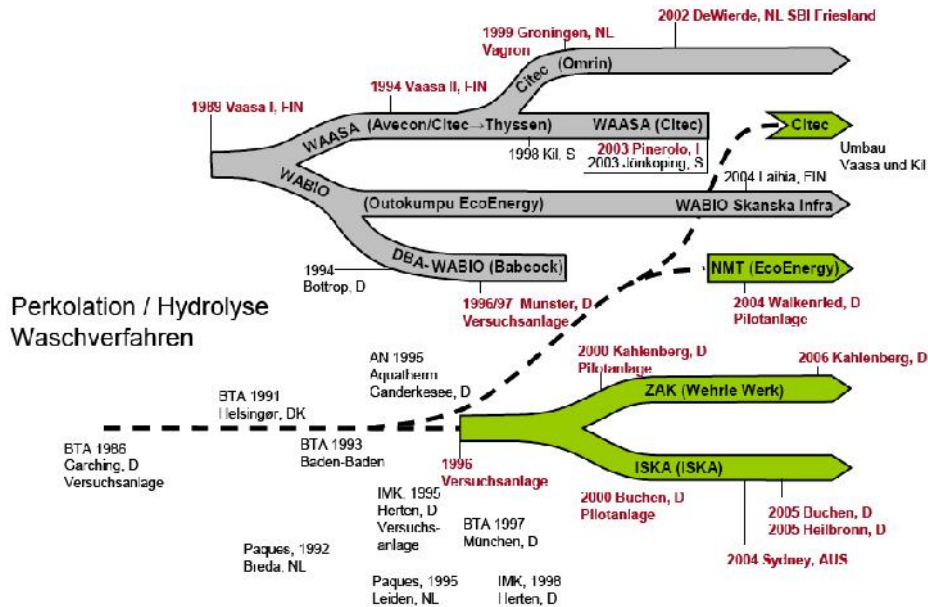


Abbildung 4-21: Entwicklung der kontinuierlichen Perkulationsverfahren [Schu, Schu 2007]

Das Biopercolat-Verfahren ist ein echtes zweistufiges Verfahren. Bioabfall und Restabfall werden einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen. Dabei wird das Material zunächst gesiebt. Der biogene Siebdurchlauf perkoliert in einem Perkulationsreaktor für ca. 2...3 d. Das Material wird durch ein Horizontalrührwerk gemischt und durch den Perkulator befördert. Im Perkulator wird das Substrat belüftet. Somit wird ein aerobes Milieu hergestellt und die Methanbildung verhindert. Das Perkolat wird über einen Sandfang geführt und in einem Hochleistungsfestbettreaktor zu Biogas umgesetzt. Die Flüssigkeit, die den Biogasreaktor verlässt, wird wieder in den Perkulator im Kreislauf zurückgeführt. Der aus dem Perkulator abgeführte Feststoff, wird entwässert und weiterbehandelt. Die Verweilzeit im Anaerobreaktor beträgt ca. 4 Tage. [Schalk 2001; Schalk 2003; Santen 2007]

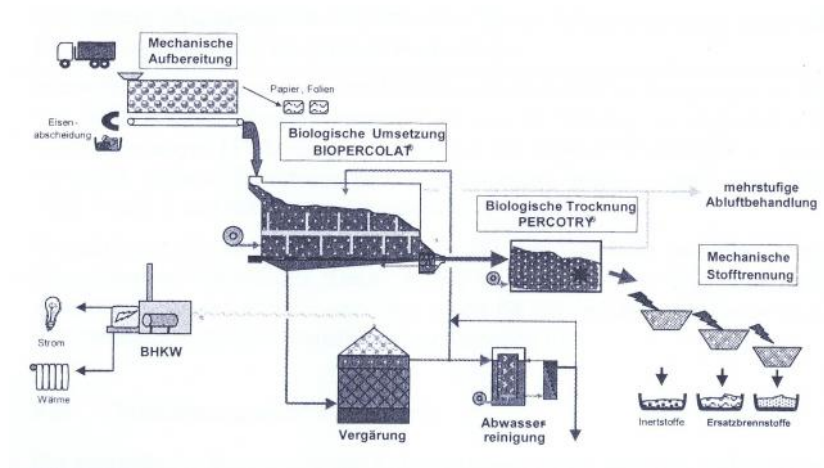


Abbildung 4-22: Verfahrensschema BIOPERCOLAT-Verfahren [Schalk 2003]

Im Biopercolat-Verfahren wird der biologische Prozess durch den mechanischen Aufschluss im Perkolator mithilfe des Rührers unterstützt. Untersuchungen haben dabei ergeben, dass ca. 40 % der Biogasausbeute von dem verbesserten mechanischen Aufschluss herrühren. Dabei werden im Vergleich zu einem einstufigen thermophilen Vergärungsverfahren innerhalb von 4 Tagen Verweilzeit 70 % der üblichen Biogasausbeute erzielt, und das bei einer deutlich höheren Methankonzentration. Die Verweilzeit des Substrates, die Umwälzung im Perkolator, die Perkulationsmenge und die Temperatur im Perkolator sowie die Belüftung beeinflussen den Perkulationsprozess. [Schalk 2001]

Der CSB-Gehalt im Perkolat sinkt innerhalb der ersten Stunden deutlich ab, was darauf zurückzuführen ist, dass sich ein großer Anteil an Feinstoffen in der Perkolatflüssigkeit befindet. Nach ca. 18 h erreicht die Säurekonzentration ihr Maximum. Die biologischen Prozesse benötigen somit ca. 12...18 h, um ihre volle Wirksamkeit zu erreichen. Danach sinkt die Säurekonzentration bereits wieder, da die Verfügbarkeit von leichtabbaubarem Material deutlich geringer wird. [Rettenberger 2005; Santen 2007]

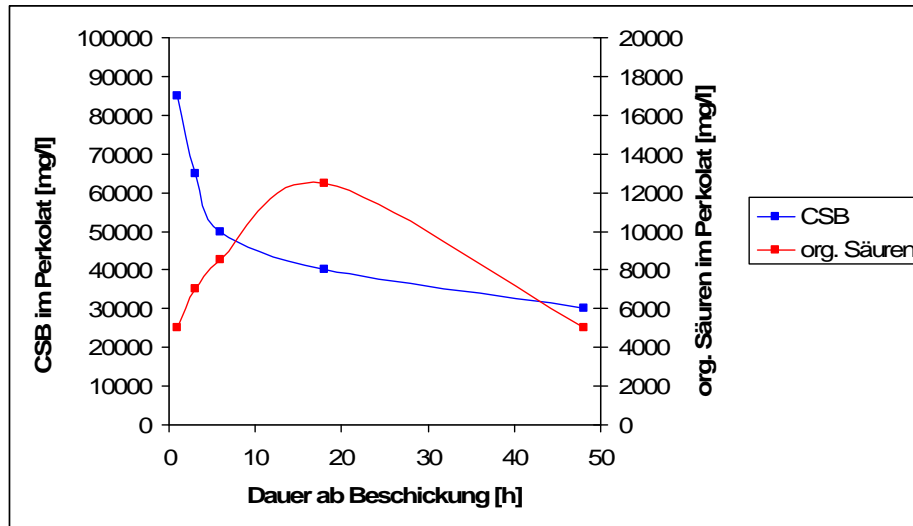


Abbildung 4-23: Entwicklung des Gehaltes an CSB und organischen Säuren im Biopercolat-Verfahren [nach Rettenberger 2005]

Untersuchungen von Rettenberger zeigen außerdem, dass der CSB-Gehalt des Kreislaufwassers (nach dem Anaerobreaktor) langsam, aber kontinuierlich von ca. 8000 mg/l auf ca. 12.000 mg/l innerhalb von 3 Jahren angestiegen ist [Rettenberger 2005]. Es wurde eine Perkulationsmenge zwischen 1,0 und 2,7 m<sup>3</sup>/t<sub>Abfall</sub> perkoliert. Dabei stieg die Biogasausbeute mit der steigenden Perkulationsmenge um über 100 %. Der Anaerobreaktor hatte eine Abbauleistung von über 80 % und funktionierte einwandfrei. Trotz ausgeschalteter Belüftung stieg die produzierte Methanmenge im Perkulator nur marginal an, so dass eine Methanproduktion in der Hydrolyse weitestgehend vermieden wurde. [Santen 2007]

Das Biopercolat-Verfahren wird als Vorbehandlungsverfahren zur Erzeugung einer heizwertreichen Fraktion genutzt. Das gleichzeitig entwickelte ISKA-Verfahren hingegen, sollte Abfälle zur Ablagerung auf Deponien erzeugen. [Schu, Schu 2007]

Der Aufbau des ISKA-Verfahrens ist ähnlich dem des Biopercolat-Verfahrens. Auch hier erfolgt nach einer mechanischen Aufbereitung eine aerobe Perkolation und eine anschließende anaerobe Verwertung des Perkolats in einem Anaerobreaktor. Der Biogasreaktor ist als Hybridreaktor, einer Kombination aus Festbett- und Schwebebettreaktor, ausgeführt. Die Perkulationszeit beträgt 2...4 Tage und die Verweilzeit im Anaerobreaktor 2...6 Tage.

Eine Anlage nach dem ISKA-Verfahren wurde als Demonstrationsanlage in Buchen errichtet und betrieben. Die Biogasausbeute betrug zwischen 100...130  $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{Abfall}}$ . Die Perkulationsmenge lag bei ca. 2  $\text{l/kg}_{\text{Abfall}}$ , der Belüftungsvolumenstrom bei 8,6  $\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ . Lediglich 22 % des oTS wurden in das Perkolat überführt. Der CSB-Gehalt im Perkolat betrug ca. 38.000  $\text{mg/l}$  bei einem Gehalt an organischen Säuren von ca. 11.500  $\text{mg/l}$ . Im Anaerobreaktor wurde der CSB-Gehalt auf ca. 2000  $\text{mg/l}$  durch biologischen Abbau reduziert. Der Biogasertrag lag bei ca. 200  $\text{l/kg}_{\text{oTS}}$ . Klassische Vollstromvergärungsverfahren erreichen 10...20 % höhere Werte. Allerdings sind dort die Verweilzeiten auch deutlich höher. Das ISKA-Verfahren kann daher als Verfahren zur Vorbehandlung der Abfälle sehr gut eingesetzt werden. [Santen, Seifermann 2003; Seifermann 2002]

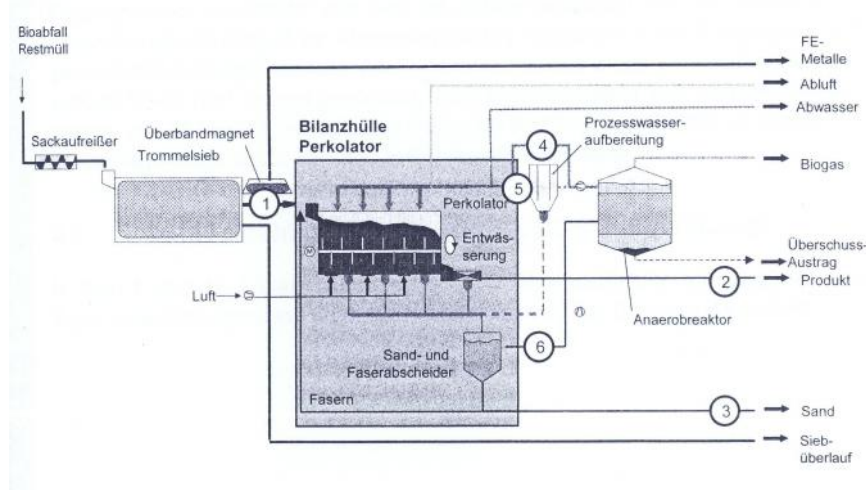


Abbildung 4-24: Verfahrensschema ISKA-Verfahren [Santen, Seifermann 2003]

Abbildung 4-25 gibt einen Überblick über weitere Verfahren mit Perkolation bzw. Bioleaching.

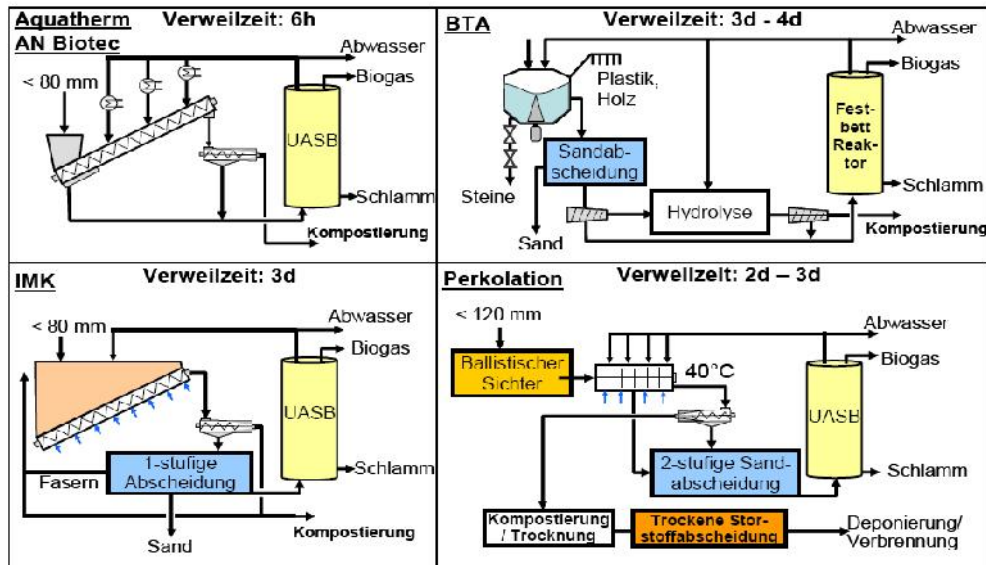


Abbildung 4-25: Verfahrensüberblick Perkulationsverfahren [Schu, Schu 2007]

Die kontinuierlichen Perkulationsverfahren konnten sich wegen der schwierigen Aufbereitung und Verarbeitung des Abfalls, des relativ hohen Energieverbrauchs und wegen Problemen mit den Methanreaktoren bisher nicht am Markt durchsetzen [Schu, Schu 2007].

## **5 Neuentwicklung des zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahrens**

### **5.1 Defizitanalyse der Vergärung von stapelfähigen Feststoffen**

Die Vergärung von stapelfähigen Feststoffen, insbesondere Abfällen, ist in den bisherigen Verfahren nur unzureichend gelöst. Folgende Defizite wurden analysiert:

#### **1) Hoher Eigenenergieverbrauch**

Insbesondere bei den Verfahren zur Vergärung von Abfällen wird ein Großteil der durch das Biogas produzierten Elektroenergie für den Prozess benötigt. Besonders die Aufbereitung in Pulpern bzw. die Transportvorgänge in der Trockenvergärung sind energieintensiv. So wird im BTA-Verfahren ca. 50 % und im Bioperkolat-Verfahren fast die gesamte durch das Biogas produzierte Elektroenergie für den Eigenbedarf benötigt [Hoppenheit et al. 1998; Rettenberger 2005]. Damit wird der Abfall nur noch beseitigt und nicht verwertet, da keine oder nur eine geringe Wertschöpfung vorhanden ist. Das entspricht nicht dem KrW-/AbfG [KrW-AbfG 2010] und ist auch ökonomisch wie ökologisch unsinnig.

Im landwirtschaftlichen Bereich ist der Eigenenergieverbrauch aufgrund der besseren Stoffstruktur und des niedrigeren Aufbereitungsaufwandes deutlich geringer [FNR 2010].

Das Bioperkolat-Verfahren benötigt zur Verarbeitung von 1 t Abfall einen Eigenenergieverbrauch von 103...320 kWh/t<sub>Abfall</sub>. Im Gegensatz dazu benötigen landwirtschaftliche Trockenvergärungsanlagen nur 27...47 kWh/t<sub>NaWaRo</sub>. Da die Gas- und somit auch die Energieausbeute bei landwirtschaftlichen Anlagen höher als bei Abfallanlagen sind, verstärkt sich der negative Effekt im Eigenenergiebedarf. [Rettenberger 2005; FNR 2010]

#### **2) Technisch anspruchsvolle Lösungen**

Insbesondere bei der Vergärung von Abfällen werden sehr oft technisch anspruchsvolle Lösungen eingesetzt. Bei der Nassvergärung erfolgt eine aufwendige Aufbereitung der Abfälle, um Sink- und Schwimmschichten bzw. den

Eintrag von Störstoffen in den Fermenter zu vermeiden. Bewegte Teile innerhalb des Reaktors sind, aufgrund der Störstoffe, sehr anspruchsvoll und störanfällig in der Konstruktion und Funktion. [Rettenberger 2005; Schu, Schu 2007]

### 3) Gefahr der Instabilität des Prozesses

Bei wechselnden Substratqualitäten, wie sie bei Abfällen üblich sind, ist ein instabiler Betrieb der Biogasanlagen möglich. Insbesondere beim Eintrag von biologisch leicht abbaubarem Substrat tritt häufig eine starke Versäuerungsreaktion und damit eine Verminderung des Methanbildungsprozesses auf [Scherer 2001; Eder, Schulz 2006]. Daher werden Vergärungsanlagen für Abfälle, aber auch für NaWaRo's, im sicheren Bereich gefahren, ohne dass eine Versäuerung droht. Diese Fahrweise ist zwar für die Prozessstabilität vorteilhaft, allerdings wird damit die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktoren vermindert. Weiterhin kann es aufgrund von unvorhersehbaren Ereignissen oder Bedienfehlern zu einer Versäuerung des Prozesses kommen.

### 4) Teilweise stark schwankende Gasqualitäten

Bei einem kontinuierlich beschickten Biogasprozess ist die Biogasmenge und -qualität bei konstanten Eingangsbedingungen (Substratmenge und -qualität) weitestgehend gleichbleibend. Bei der Abfallvergärung hingegen kann die Substratmenge und -zusammensetzung schwanken, was üblicherweise eine Auswirkung auf die Biogaserzeugung hat. Bei der Boxenvergärung ist die Biogasmenge und -qualität sehr stark von den Beschickungsintervallen abhängig [Bos, Westphal 1995]. Daher werden mehrere Boxen parallel gefahren, um die Schwankungen weitestgehend auszugleichen. Allerdings ist immer mit einer gewissen Schwankungsbreite zu rechnen.

### 5) Keine Anpassung der Biogaserzeugung an den Gasverbrauch

Bei keinem herkömmlichen Biogasprozess kann die Biogasmenge kurzfristig gesteuert werden. Somit ist eine bedarfsgerechte Erzeugung von Biogas nicht möglich. Schwankende Abnahmen von Biogas können lediglich über einen entsprechend groß dimensionierten Gasspeicher ausgeglichen werden. Für die Nutzung der Biogasanlage als Spitzenlasterzeugungsanlage ist eine schnelle Steuerung der Biogasmenge aber unbedingt nötig.



6) Substratspezifische Fahrweise nicht möglich

Bei den meisten Biogasverfahren, mit Ausnahme der Boxenvergärung, ist eine substratspezifische Fahrweise nicht möglich. Getrennt angenommene Abfälle werden in allen Nassvergärungsanlagen und in den meisten Trockenvergärungsanlagen miteinander vermengt und als Mischung im Prozess eingesetzt. Da aber verschiedene Substrate bei unterschiedlichen Milieubedingungen optimal vergären, ist eine getrennte Behandlung der einzelnen Stoffströme sinnvoll, um eine optimale Gasausbeute und Anlagenauslastung zu erreichen. Dies ist in gewissen Grenzen beim zweistufigen Boxenvergärungsverfahren möglich, obwohl auch hier dem Prozess biologische Grenzen gesetzt sind.

7) Lange Verweilzeiten, große Fermenter

Aufgrund der relativ langen Verweilzeiten in landwirtschaftlichen Anlagen von über 100 Tagen [FNR 2010] sind die Fermentergrößen sehr hoch. Damit wird die Anlagenkonfiguration aufwendiger und der Eigenenergieverbrauch der Anlage steigt durch die größeren durchmischten Volumen an.

## **5.2 Ziel der Verfahrensentwicklung**

Nach Vorversuchen zur einstufigen Vergärung und einer Entwicklung eines online-Analysesystems zur Charakterisierung heterogener Stoffströme [Jung 2005] am Lehrstuhl Abfallwirtschaft sollte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem leicht bis mittelschwer abbaubare Abfallsubstrate zu Biogas umgesetzt werden können. Als Prämisse wurde gesetzt, dass es sich bei dem Verfahren um einen an die Gegebenheiten in der Abfallwirtschaft angelehnten Prozess mit einfachen und robusten Anlagenkomponenten handelt. Sowohl das Substrathandling als auch die Prozessführung sollten dabei möglichst einfach gehalten werden. Außerdem sollte das Verfahren für wechselnde Substrate optimale Prozessbedingungen bieten.

## **5.3 Entwicklungsschritte**

### 5.3.1 Auswahl des Modellsubstrates

Für die ersten Versuche zur zweistufigen Vergärung wurden zunächst Speiseabfälle eingesetzt. Als Hydrolyseflüssigkeit wurde Frischwasser als Trägermedium genutzt. Durch das hohe Versäuerungspotential der Speiseabfälle und die niedrige Pufferwirkung von Frischwasser sank der pH-Wert sehr schnell ab, so dass eine Selbsthemmung der Hydrolyse einsetzte. Speiseabfälle in größeren Mengen waren schwierig zu beschaffen, außerdem sind die Perkolationseigenschaften eher schlecht und die Substratqualität sehr stark schwankend. Daher wurden die Versuche mit Speiseabfällen abgebrochen.

Die weiteren Versuche wurden mit Marktabfällen durchgeführt. Aber auch hier wurde sehr schnell deutlich, dass die Substratqualität und die Zerkleinerung des Materials einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrolyse haben. Sehr gut abbaubare Stoffe wurden innerhalb von 5 Tagen zu über 90 %, weniger gut abbaubares Material nach 10 Tagen zu ca. 80 % hydrolysiert.

Für aussagekräftige vergleichende Laboruntersuchungen und kleintechnische Versuche muss also ein Substrat genutzt werden, dass in gleichbleibender Qualität in einer großen Menge verfügbar ist, eine einheitliche Partikelgröße aufweist und stapelfähig (perkolierbar) ist. Für die vergleichenden Untersuchungen zum Einfluss von entsprechenden Verfahrensparametern wurde Maissilage ausgewählt. Diese wurde bis zum Einsatz nahezu luftlos in Behälter eingepresst und gekühlt. So konnte eine annähernd gleichbleibende Qualität über eine lange Versuchsdauer gewährleistet werden. Es wurde immer Maissilage aus ein und demselben Agrarbetrieb verwendet. Ein weiterer Vorteil von Maissilage ist außerdem, dass für dieses Substrat relativ viele Untersuchungen publiziert sind, so dass vergleichende Untersuchungen zur Literatur angestellt werden konnten.

### 5.3.2 Auswahl des Verfahrens

Bedingt durch die Vorgabe, ein Verfahren zu entwickeln, dass robust und einfach ist, wurde das Boxenverfahren modifiziert. Die Beschickung und Entleerung der

Boxen erfolgte mit Radladern, einem einfachen und in der Abfallwirtschaft üblichen Transportmittel. Störstoffe wie Steine, Metallteile, Folien etc. beeinflussen die Transporttechnik und die Boxen nur marginal. Die einstufige Boxenvergärung weist eine geringe Prozessstabilität auf. Daher wurde das Verfahren zweistufig aufgebaut und eine große Stabilität des Biogasprozesses ermöglicht.

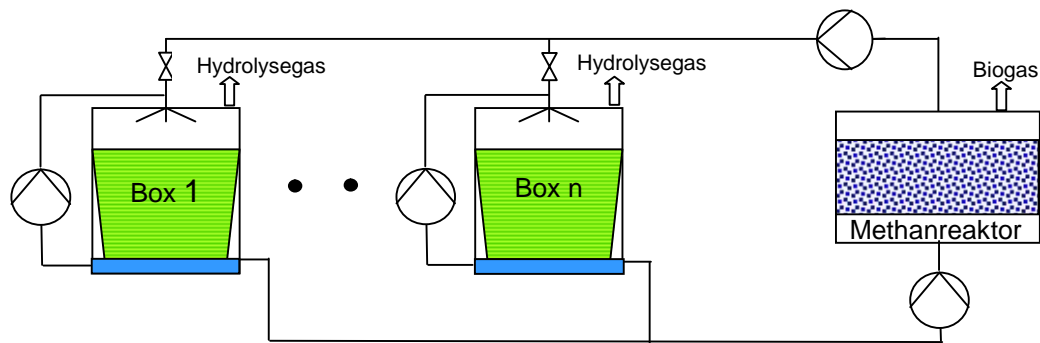


Abbildung 5-1: Verfahrensschema des zweistufigen Trocken-Nass-Verfahrens

Die Perkulationsboxen werden, ähnlich wie im ISKA- und Bioperkolat-Verfahren, leicht aerob gefahren. Es wird aber auf eine energieintensive Belüftung verzichtet. Vielmehr erfolgt die Perkulation als Schwallbewässerung, so dass die perkolierende Flüssigkeit einen Gassog erzeugt, welcher Luftsauerstoff in das Feststoff-Substrat einträgt. Neben der, bei den üblichen Verfahren durchgeführten Kreislaufrückführung des Perkolates aus dem Perkolator über den Methanreaktor direkt zurück in den Perkolator, wird hier eine interne Kreislaufrückführung realisiert, wodurch die Perkulationsmenge unabhängig von der über den Anaerobreaktor geführten Flüssigkeitsmenge wird.

Als Anaerobreaktoren (Methanreaktoren) wurden sowohl Schlammbett- als auch Festbettreaktoren eingesetzt. Die Festbettreaktoren, die im Upflow betrieben wurden, erwiesen sich dabei als robuster [Winkler, Schönberg 2003]. Dabei wurden sowohl mesophile als auch thermophile Reaktoren erprobt, ein signifikanter Unterschied konnte hier nicht festgestellt werden. Zur Entkopplung der Flüssigkeitsströme wurde sowohl vor als auch hinter dem Methanreaktor die Zirkulationsflüssigkeit zwischengespeichert.

## 6 Material und Methoden

### 6.1 Versuchsplanung

Nach ersten orientierenden Vorversuchen wurde ein Versuchsplan aufgestellt, in der die grundlegenden Zusammenhänge des zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahrens untersucht wurden.

Das Hauptinteresse lag darauf, den Einfluss der Konzentration an organischen Stoffen und flüchtigen organischen Säuren (FOS) auf den Hydrolyseprozess zu untersuchen, welche durch die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsaustausches über den Methanreaktor mitbestimmt wird. Aus der Literaturstudie, den theoretischen Überlegungen und den Vorversuchen ergab sich auch, die Zielstellung herauszuarbeiten, welchen Einfluss der pH-Wert und der Salzgehalt, als eine der wesentlichen Einflussgrößen der Enzym- bzw. Bakterienaktivität, auf den Hydrolyseprozess haben.

Zunächst erfolgten Labor-Batchversuche. Aus der durchgeführten Literaturstudie und den sich daraus ergebenden Thesen leitete sich die Vermutung ab, dass die Konzentration an organischen Stoffen und Säuren in der Hydrolyse-/Perkolutionsflüssigkeit in einem Zusammenhang mit der Hydrolyseleistung steht. In diesen Versuchen sollten die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen dem Verhältnis von Substrat zu Hydrolyseflüssigkeit untersucht und eine vermutete Abhängigkeit experimentell nachgewiesen werden. (Nachweis der Hypothese II aus 3.5.4)

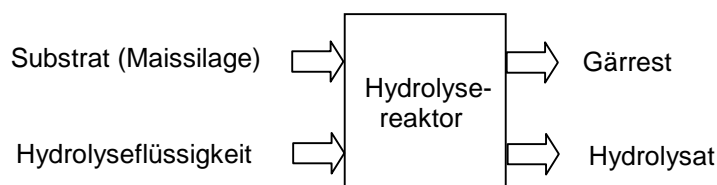


Abbildung 6-1: Verfahrensschema Batchversuch

Danach wurde in einer kleintechnischen Versuchsanlage der Einfluss der Konzentration von organischen Stoffen und Säuren im Perkolat auf den Gesamtprozess anhand der Variation des Rücklaufverhältnisses bestimmt. Dazu wurde eine Versuchsreihe von 18 Versuchen im Parallelbetrieb gefahren, d. h. jeder Reaktor wurde separat gefahren, ohne Vermischung der Perkulationsflüssigkeiten von Versuchsbeginn bis zum Versuchsende. Alle anderen Randbedingungen wurden konstant gehalten bzw. zu Versuchsbeginn eingestellt, um einen repräsentativen Vergleich zu erzeugen. (Nachweis der Hypothese II aus 3.5.4)

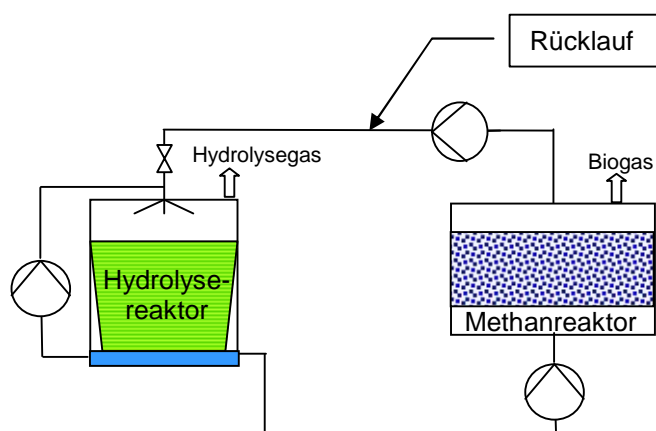


Abbildung 6-2: Verfahrensschema Parallelversuche

Da die Hydrolyseleistung vom Gehalt an Enzymen und Bakterien abhängt, wurde in einer weiteren Versuchsphase untersucht, ob die Flüssigkeitsführung im Gleich- oder Gegenstrom zu dem Hydrolysealter der eingebrachten Feststoffe einen Einfluss auf die Hydrolyseleistung hat. Die Versuchsbedingungen hier waren die gleichen wie in den vorangegangenen Versuchen, so dass ein unmittelbarer Vergleich möglich ist. (Nachweis der Hypothese III aus 3.5.4)

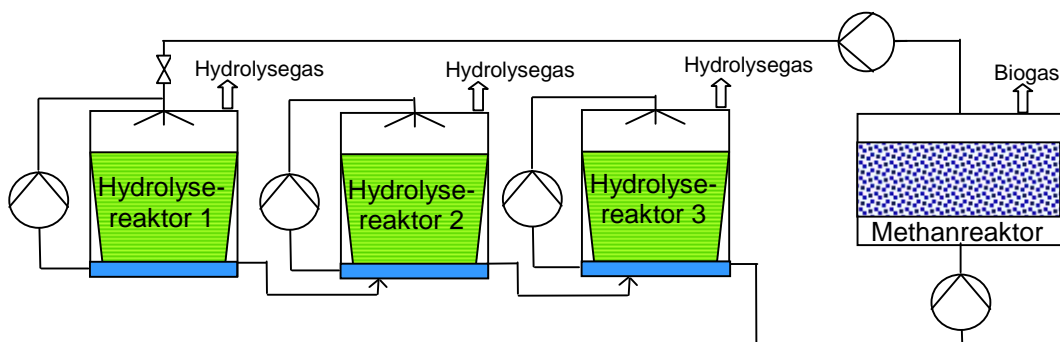


Abbildung 6-3: Verfahrensschema Reihenversuche

Versuche zum Einfluss des pH-Wertes und des Salzgehaltes des Perkolates wurden zum Ende des Versuchszeitraumes an der kleintechnischen Versuchsanlage mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss dieser wichtigen Faktoren zu bestimmen. (Nachweis der Hypothese IV aus 3.5.4)

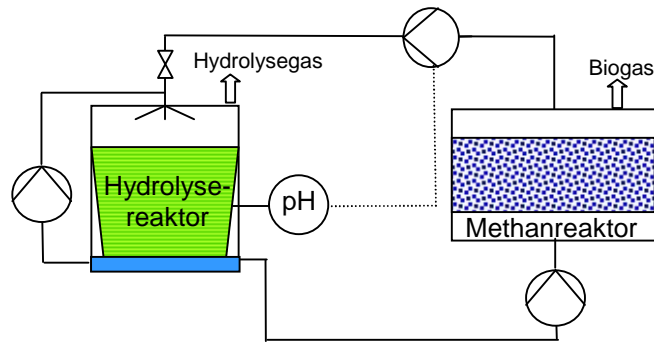


Abbildung 6-4: Verfahrensschema Versuche mit konstantem pH-Wert

## 6.2 Aufbau der Versuchsanlagen

### 6.2.1 Charakterisierung des Einsatzmaterials

Als Einsatzmaterial für alle Versuche wurde Maissilage der Agrargenossenschaft Krieschow genutzt. Die auf ca. 15 mm gehäckselte Maissilage wurde in Betonsilos milchsauer siliert. Für die Versuche wurde stets ca. 1 m<sup>3</sup> Maissilage in mehreren Fässern beschafft. Die Silage wurde in die Behälter vollständig eingepresst, so dass diese möglichst luftdicht bei 3 °C gelagert wurden, um einen biologischen Abbau zu minimieren. Eine stoffliche Charakterisierung der Maissilage erfolgte über physikalisch-chemische Untersuchungen. Die Ergebnisse sind im Anhang (Tabelle A 1) dargestellt.

### 6.2.2 Aufbau der Batchversuchsanlage

In den Batchversuchen wurde Maissilage mit einer Flüssigkeit gemischt und dann bei Raumtemperatur hydrolysiert.

Als Reaktionsgefäße dienten dabei 1 Liter Weithalsflaschen. Diese wurden mit 25 bis 300 g Maissilage befüllt, anschließend mit 600 ml Flüssigkeit versetzt und kräftig geschüttelt.

Daraus kann das Verdünnungsverhältnis RV berechnet werden:

$$RV = \frac{V_{\text{Flüssigkeit}}}{m_{\text{oTS, Substrat}}} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

RV            Verdünnungsverhältnis [l/kg<sub>oTS</sub>]

$V_{\text{Flüssigkeit}}$     Volumen Verdünnungsflüssigkeit plus Substratflüssigkeit [l]

$m_{\text{oTS, Substrat}}$     oTS Substratmasse zu Hydrolysebeginn [kg]

Um eine stetige Durchmischung des Substrat-Flüssigkeits-Gemischs zu gewährleisten, wurden die Flaschen verschlossen und waagrecht auf einem Kreisschüttler mit einer Frequenz von 30 min<sup>-1</sup> bewegt. Damit wurde eine mechanische Zerkleinerung weitestgehend ausgeschlossen, eine Vergleichmäßigung der Konzentration innerhalb des Reaktionsgefäßes aber erreicht. Die sich im Gefäß gebildeten Gase wurden über eine mikroskopisch kleine Öffnung abgeführt, so dass ein Hydrolysegasaustritt in die Umgebung möglich war, ein Lufteintritt in des Reaktionsgefäß aber während der Schüttelzeit weitestgehend ausgeschlossen werden konnte.

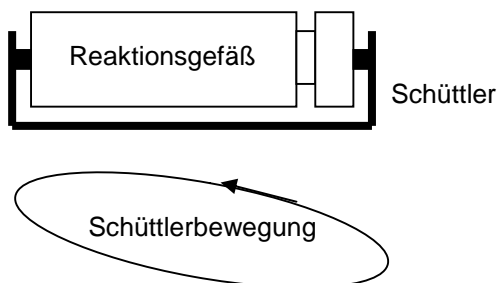


Abbildung 6-5: Prinzipdarstellung Batchversuch

Täglich wurden 10 ml Flüssigkeit aus der Suspension entnommen. Dazu wurden die Reaktionsgefäße geschüttelt, dann schnellstmöglich geöffnet und die Probe gezogen. Nur so konnte gewährleistet werden, dass eine repräsentative Probe auch der ungelösten, feinpartikulären Stoffe erfolgte. Zum Zeitpunkt des Öffnens war ein Gasaustausch mit der Umgebungsluft nicht zu verhindern, so dass in den Reaktionsgefäßen nach der Probenahme leicht aerobe Verhältnisse vorlagen. Die Flüssigkeiten wurden gemäß Analyseplan analysiert.

Zum Versuchsende wurden die Feststoffe der gesamten Suspension über ein 2 mm Sieb abgetrennt. Somit war nur zum Ende des Versuchs eine Analyse der Feststoffe möglich.

Als Flüssigkeit, mit der dieser Batchversuch durchgeführt wurde, wurden destilliertes Wasser, Methanreaktorablaufflüssigkeit aus einem kleintechnischen Versuchsstand und eine Mischung aus destilliertem Wasser und der Methanreaktorablaufflüssigkeit verwendet.

In einem abschließenden Versuch wurden für zwei Verdünnungen die Versuchsbedingungen geändert. Dabei wurde der Versuch mit Methanreaktorablaufflüssigkeit zunächst identisch gestartet. Allerdings wurden keine täglichen Flüssigkeitsproben gezogen. Nach jeweils 72 Stunden wurde die gesamte Flüssigkeit durch absieben entfernt und der verbleibende Feststoff erneut mit 600 ml Methanreaktorablaufflüssigkeit versetzt und weiter hydrolysiert. Nach weiteren 72 Stunden wurde der Vorgang jeweils wiederholt. Die aufgefangene Flüssigkeit wurde gemäß Analysenplan analysiert. Nach 18 Tagen wurde der Versuch beendet, da keine nennenswerten Lösungsvorgänge mehr stattfanden.

Die Analysenwerte und der Versuchsplan sind im Anhang (Anhang zu: 6.3 Analysen und Anhang zu: 7.1 Batchversuche) dargestellt.

### 6.2.3 Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Parallelversuche

Aus den Batch-Versuchen sind zwar wichtige Erkenntnisse ableitbar, zur detaillierten Untersuchung des Verfahrens sind aber kleintechnische Untersuchungen an einer Technikumsanlage notwendig, wie sie in Abbildung 6-6 dargestellt ist.

Die Technikumsanlage besteht aus Hydrolysereaktoren (1 und 3) mit einem Gesamtvolumen von 120 Litern und einem Nutzvolumen von ca. 70 Litern. Die Temperatur in den Hydrolysereaktoren wird durch eine außenliegende Heizung auf  $30\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  konstant gehalten. Im Inneren sind die Reaktoren mit einem Siebträger mit einer Lochgröße von 5 mm ausgestattet, der zur Fest-Flüssig-Trennung dient. Der Hydrolysereaktor wird auch Perkulator genannt. Er ist im



unteren Bereich mit einem kleineren Probenahmegefäß verbunden. Dieses kann zur Probenahme geöffnet werden. Es ist aber auch möglich, die Probenahme durch einen Probenahmekugelhahn (4) durchzuführen. Am Boden des Perkolators und in dem verbundenen Probenahmegefäß werden ca. 20 Liter Perkolationsflüssigkeit zwischengespeichert. Wird dem Perkolator (1) durch die Rücklaufpumpe (12) Flüssigkeit zugeführt, so steigt der Flüssigkeitsfüllstand im Perkolator und in dem Probenahmegefäß (3) an und das überschüssige Perkolat bzw. Hydrolysat fließt selbsttätig in den Zwischenspeicher Hydrolysat (5). Durch den hohen Füllstand im Probenahmegefäß und im Perkolator ist ein sofortiges Überfließen von Methanreaktorablaufflüssigkeit weitestgehend ausgeschlossen. Jede Versuchseinheit besteht aus zwei separaten Hydrolysereaktoren mit dazugehörigem Probenahmegefäß.

Nach jeweils 30 min wird die gesamte Flüssigkeitsmenge aus dem Perkolator und dem Probenahmegefäß innerhalb von 2 min über den Feststoff versprüht. Teilweise perkoliert die Flüssigkeit so schnell durch den Feststoff, dass sie danach unmittelbar wieder perkoliert wird. Die Flüssigkeit wird mittels einer Pralltellerdüse versprüht. Dazu wurden Optimierungsversuche zur Lage und Form der Düse durchgeführt, so dass eine vollständige Benetzung aller Bereiche im Hydrolysereaktor garantiert werden konnte. Insgesamt werden somit ca. 25...30 Liter Flüssigkeit pro ½ h perkoliert. Diese interne Perkolation wird auch als „kleiner Kreislauf“ bezeichnet.

Das per Überlauf abgeschiedene Hydrolysat wird im Zwischenspeicher Hydrolysat (5) gepuffert und von dort mit der Beschickungspumpe Methanreaktor (7) kontinuierlich in den Methanreaktor gepumpt. Die Verweilzeit im Methanreaktor beträgt 18...36 h.

Der Methanreaktor besitzt ein Volumen von 120 Litern und ist mit ca. 60 Litern Füllkörpern Bioflow 40 der Fa. Rauschert befüllt. Auf diesen Füllkörpern sind Methanbakterien immobilisiert, so dass die Verweilzeit der Flüssigkeit so kurz gewählt werden kann. Der Methanreaktor wird mesophil (37...39 °C) oder thermophil (55 °C) betrieben. Teilweise werden auch zwei Methanreaktoren mit einem Volumen von je 60 Litern eingesetzt, so dass die Abbauleistungen vergleichbar sind. In den Methanreaktoren werden fast alle anaerob abbaubaren Substanzen zu Biogas umgesetzt, so dass zum Versuchsende eine ähnliche

Flüssigkeitszusammensetzung wie zu Beginn im Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit vorliegt. Lediglich der Salzgehalt ist leicht erhöht.

Die aus dem Methanreaktor ablaufende Flüssigkeit, die Methanreaktorablaufflüssigkeit, wird in einem offenen Gefäß, dem Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit (10), gepuffert. Von dort wird die Flüssigkeit durch die Rücklaufpumpen (12) diskontinuierlich jede Stunde in die Hydrolysereaktoren gepumpt. Die Rücklaufmenge kann variiert werden.

Der zweite, sogenannte „Große Kreislauf“ der Anlage schließt den Kreis zwischen Hydrolysereaktor - Probenahmegefäß - Zwischenspeicher Hydrolysat - Methanreaktor - Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit - Hydrolysereaktor.

Zu Beginn eines Versuches nimmt die Maissilage etwas Flüssigkeit auf, die dann im Laufe der Hydrolyse wieder abgegeben wird. Daher wird am Anfang eines Versuches generell der Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit komplett gefüllt und der Zwischenspeicher Hydrolysat komplett entleert.

Aufgrund der intensiven Probenahme und durch Verdunstungsverluste im Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit musste generell zu Versuchsbeginn Flüssigkeit nachgefüllt werden. Dabei werden die Parameter gemäß Tabelle A3 im Anhang durch Zusatz von Leitungswasser oder Methanreaktorablaufflüssigkeit aus anderen Vergärungsanlagen eingestellt, so dass zu Beginn eines jeden Versuches ähnliche Ausgangsbedingungen herrschen. Die Hydrolysereaktoren werden gesäubert und alle Systeme überprüft. Die Beschickungspumpe Methanreaktor wird erst ca. 12...24 h nach Versuchsstart angefahren, da zu dem Zeitpunkt der Zwischenspeicher Hydrolysat ca. zur Hälfte gefüllt ist. Täglich wird der Füllstand im Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit überprüft. Dieser sollte annähernd konstant sein.

Der Perkulationskreislauf („kleiner Kreislauf“) hat die Funktion, die in der Hydrolyse gebildeten organischen Säuren und anderen Zwischenprodukte in Lösung zu bringen, die Produktkonzentration in unmittelbarer Nähe der Bakterien zu verringern und gleichzeitig die Bakterien mit Nährstoffen und Wasser zu versorgen. Außerdem wird durch die intensive Durchmischung die Bakterien- und Enzymkultur räumlich gut verteilt.

Im Rücklauf („großer Kreislauf“) werden die in der Hydrolyse gebildeten Zwischenprodukte abgeführt und zu Biogas umgesetzt. Gleichzeitig wird

unbelastete Flüssigkeit in die Hydrolyse gepumpt, die weitere Zwischenprodukte aufnehmen kann.

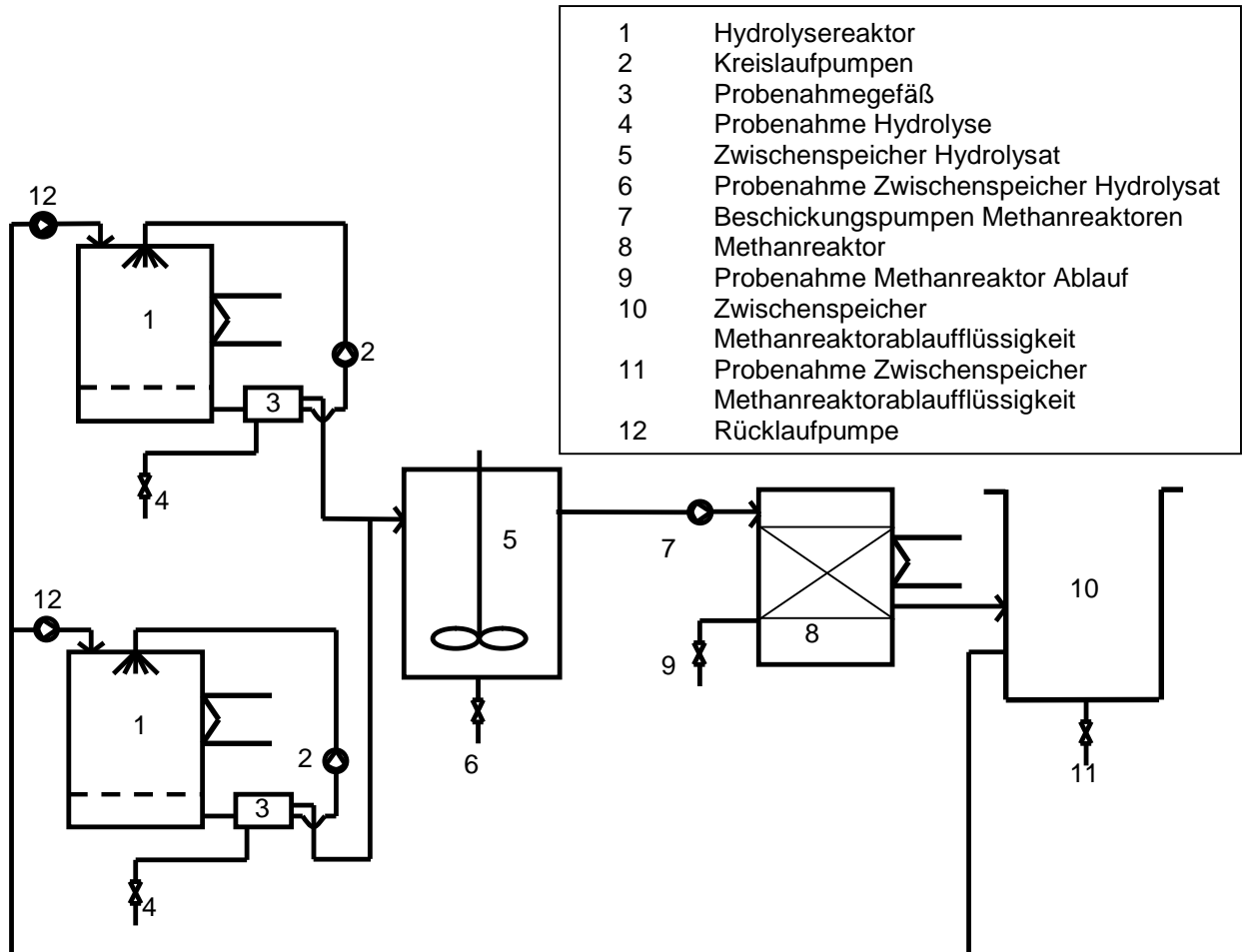


Abbildung 6-6: Fließbild der Versuchsanlage zu den Parallelversuchen

Zu Versuchsbeginn werden in jeden Hydrolysereaktor 15 kg Maissilage, das entspricht ca. 40 l Schüttvolumen, eingefüllt. Die Anlage wird eingestellt, geprüft und gestartet.

Nach 6 Tagen wurde die gesamte Feststoffmenge entnommen, verwogen, eine Probe gezogen, erneut verwogen und wieder eingefüllt. Nach weiteren 6 Tagen (12 Tage nach Versuchsbeginn) erfolgte die nächste Entnahme mit Probenahme und nach 18 Tagen wurde der Versuch beendet.

In den Parallelversuchen sollte der Einfluss des Rücklaufes auf die Hydrolysegeschwindigkeit untersucht werden. Dabei wird ein Rücklaufverhältnis gebildet:

$$R = \frac{\dot{V}_{\text{Rücklauf}}}{m_{\text{oTS, Input}}} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

R	Rücklaufverhältnis [l/kg <sub>oTS</sub> *d]
$\dot{V}_{\text{Rücklauf}}$	Volumenstrom Methanreaktorablaufflüssigkeit in die Hydrolyse [l/d]
$m_{\text{oTS, Input}}$	oTS Substratmasse zu Hydrolysebeginn [kg]

Dabei ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$R = \frac{RV}{\tau} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

RV	Verdünnungsverhältnis [l/kg <sub>oTS</sub> ] (Batchversuche)
$\tau$	Verweilzeit Substrat in der Hydrolyse [d]

Es wurden insgesamt 18 verschiedene Rücklaufverhältnisse zwischen 1,88 und 15,10 l/kg<sub>oTS</sub>\*d untersucht.

Bei den Parallelversuchen wurden immer zwei Hydrolysereaktoren, wie hier beschrieben, parallel, aber unabhängig voneinander betrieben. Um die Verweilzeit in den Methanreaktoren für die Parallelversuche gleich zu halten, wurde jeweils ein Hydrolysereaktor mit einer großen Rücklaufmenge und einer mit einer geringen Rücklaufmenge betrieben, so dass die Summe der Rücklaufmenge und somit die Methanreaktorbeschickung für alle Parallelversuche annähernd gleich war.

#### 6.2.4 Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Reihenversuche

Die Reihenversuche wurden mit den gleichen Anlagenteilen durchgeführt wie die Parallelversuche, lediglich die Flüssigkeitsstromführung und die Anordnung der Apparate war verschieden.

Die Versuchsanlage zu den Reihenversuchen besteht aus drei Hydrolysereaktoren. Davon wird nur der jeweils erste Perkolator mit Rücklaufflüssigkeit beaufschlagt. Die überlaufende Flüssigkeit aus dem Hydrolysereaktor 1 (11) wurde dann in den Hydrolysereaktor 2 (12) und von dort in den Hydrolysereaktor 3 (13) geführt. Der Ablauf von Hydrolysereaktor 3 fließt in

den Zwischenspeicher Hydrolysat (5) und wird anschließend in den Methanreaktor gepumpt. Über den Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit wird die Methanreaktorablaufflüssigkeit wieder in den Hydrolysereaktor 1 gepumpt (großer Kreislauf). Der kleine Kreislauf zur Perkolation wurde unverändert betrieben.

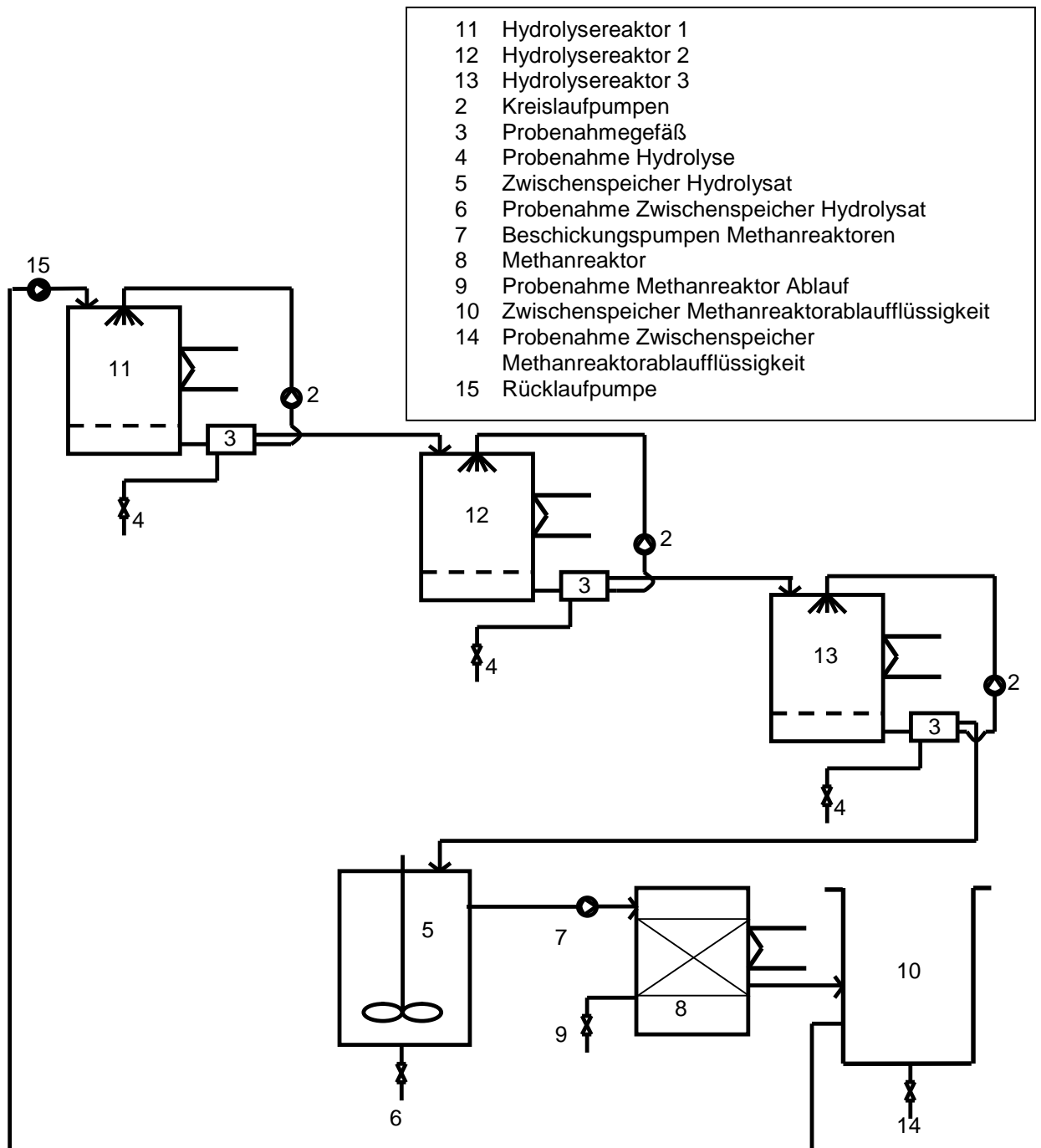


Abbildung 6-7: Fließbild der Versuchsanlage zu den Reihenversuchen

Zu Beginn einer Messreihe müssen drei unterschiedliche Feststoffchargen vorliegen: neue Maissilage ( $M_0$ ), Maissilage, welche bereits sechs Tage hydrolysiert wurde ( $M_6$ ) und Maissilage, welche 12 Tage hydrolysiert wurde ( $M_{12}$ ).

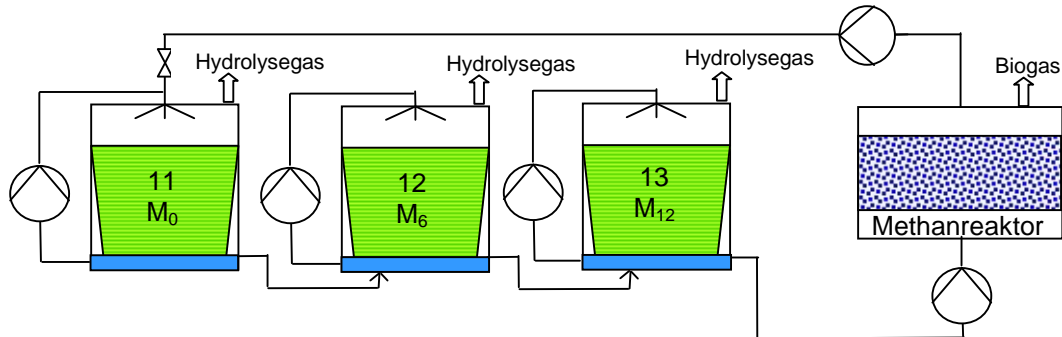


Abbildung 6-8: Verfahrensschema Gleichstromführung

Bei der Reihenschaltung im Gleichstrom wird in Hydrolysereaktor 1 (11) 15 kg des Feststoffs  $M_0$ , in Hydrolysereaktor 2 (12) der Feststoff  $M_6$  und in Hydrolysereaktor 3 (13) der Feststoff  $M_{12}$  eingebracht.

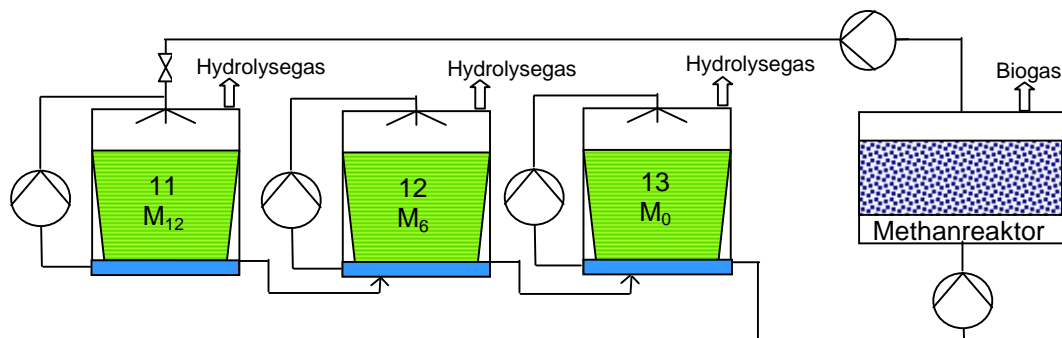


Abbildung 6-9: Verfahrensschema Gegenstromführung

Bei der Reihenschaltung im Gegenstrom wird der Hydrolysereaktor 1 (11) mit dem Feststoff  $M_{12}$ , der Hydrolysereaktor 2 (12) mit dem Feststoff  $M_6$  und der Hydrolysereaktor 3 (13) mit dem Feststoff  $M_0$  betrieben.

Da die Feststoffe aller 6 Tage komplett entnommen, verwogen und beprobt wurden, war der Wechsel der Feststoffe einfach. Aus der Charge  $M_6$  wurde nach weiteren 6 Hydrolysetagen die Charge  $M_{12}$ , die dann in den entsprechenden Hydrolysereaktor eingebracht wurde.

Um zu Beginn die Chargen  $M_6$  und  $M_{12}$  zu erhalten, wurde zunächst für sechs Tage ein Hydrolysereaktor mit frischer Maissilage betrieben. Diese wurde dann als Charge  $M_6$  in den nächsten Hydrolysereaktor verbracht (abhängig von Gleich- oder Gegenstrom). Somit erhielt man nach 12 Versuchstagen eine Charge  $M_6$  und eine Charge  $M_{12}$ . Der Versuch wurde dann in zwei weiteren Perioden durchgeführt, um sicher zu stellen, dass zu Beginn sämtliche Chargen die gesamte Laufzeit im Gleich- oder Gegenstrom hydrolysiert wurden. Erst dann begannen die eigentlichen Versuchsreihen, die pro Einstellung jeweils drei Perioden lang waren. Danach wurden die Reaktoren komplett beräumt, gereinigt und die nächste Versuchseinstellung vorbereitet.

Es wurden in Anlehnung an die Parallelversuche insgesamt fünf Versuchsreihen durchgeführt.

#### 6.2.5 Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Versuche mit konstantem pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes wurde durch eine etwas veränderte Apparatur auf der Grundlage der Versuchsanordnung der Parallelversuche untersucht. Dazu wurde der pH-Wert im Probenahmebehälter (3) gemessen. Wenn der pH-Wert einen festgelegten Wert unterschritten hatte, wurde die Rücklaufpumpe (12) angesteuert und Flüssigkeit in den Probenahmebehälter gepumpt. Da sich der pH-Wert sprunghaft ändert, war ein schnellerer Anstieg des pH-Wertes zu verzeichnen. Ein Überspringen wurde durch diese Technik und die Einstellungen des PID-Reglers weitestgehend vermieden. Der kleine Kreislauf wurde identisch weiterbetrieben.

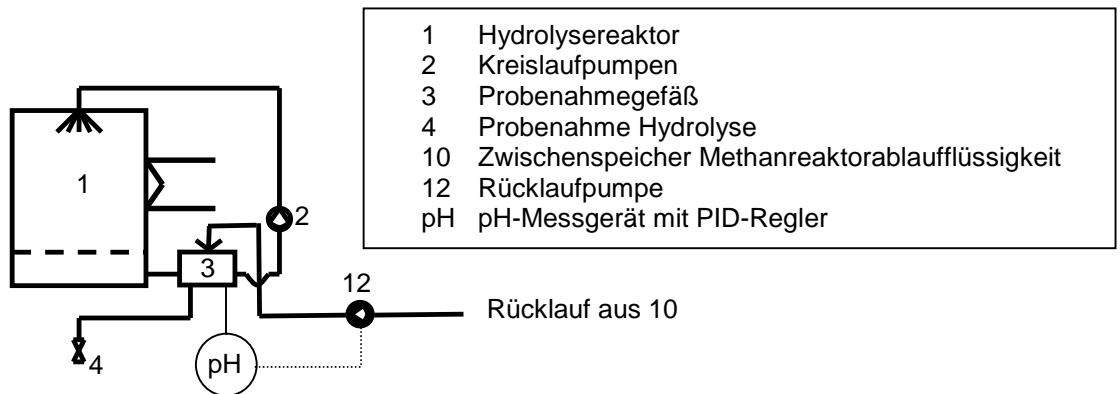


Abbildung 6-10: Fließbildausschnitt: Veränderung durch pH-Wert-Regelung der Versuchsanlage zu den Parallelversuchen

#### 6.2.6 Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage für die Versuche zum Einfluss der Salzkonzentration

Bei den Versuchen zum Einfluss des Salzgehaltes wurde die Versuchsanordnung der Reihenversuche genutzt. Die drei Hydrollysereaktoren wurden mit einer gleichbleibenden Rücklaufmenge beaufschlagt. Zu Beginn wurden sämtliche Behälter bis auf den Methanreaktor entleert und das gesamte System wurde mit Leitungswasser aufgefüllt. Ein Auffüllen von Flüssigkeit während des gesamten Versuchszeitraums erfolgte nicht, so dass sich die löslichen Salze in der Flüssigkeit aufkonzentrierten und eine Flüssigkeitsreduzierung durch Verdunstung und Probenahme erfolgte. So konnte der Einfluss des Salzgehaltes auf die Hydrolyse bestimmt werden.



## 6.3 Analysen

### 6.3.1 Analyseplan

Grundlage für den Analyseplan war die Sinnfälligkeit und Möglichkeit der Durchführung von bio-chemischen Analysen.

Der Leitparameter für Feststoffe zur Biogasgärung ist der oTS, da prinzipiell nur organisches Feststoffmaterial zur Vergärung genutzt werden kann. Der Wasseranteil im Material ist für das Biogaspotential nicht relevant. Die flüchtigen organischen Stoffe (organische Säuren und Alkohole) werden bei der klassischen oTS-Bestimmung nicht mit erfasst. Daher sind sie getrennt zu analysieren und dann zum Ausgangsstoff mit hinzuzurechnen [Weißbach, Stubelt 2008]. Die Berechnung umfasst die Milchsäure, die organischen Säuren von C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub> und diverse Alkohole als Einzelwerte. Da es sich hier um Vergleichsuntersuchungen zum Einfluss von diversen Effekten und nicht um Ausbeuteversuche handelt, wird für die Auswertung der klassische oTS herangezogen. Die Korrektur, die durch den TS<sub>k</sub> (korrigierter TS) erfolgt, liegt im Bereich von ca. 2 %. [Weißbach, Stubelt 2008]

Zur Charakterisierung der Feststoffe können unterschiedliche Verfahren verwendet werden.

Die einfachste Möglichkeit ist die Analyse des TS. Damit wird per Definition (siehe 6.3.3.1) der Wassergehalt bzw. die Trockensubstanz bestimmt. Dieser Wert ist wichtig, allerdings wird damit noch keine Aussage zu den Feststoffen in Bezug auf ihre Vergärbarkeit getroffen.

Bei der Analyse des oTS wird der gesamte organische Anteil bestimmt. Im Gegensatz zum TS wird somit der anorganische Anteil eliminiert. Allerdings ist auch durch den oTS keine Aussage zur Vergärbarkeit gegeben, da sowohl sehr gut biologisch abbaubare Stoffe (z. B. Zucker, Stärke etc.) als auch biologisch nicht abbaubare Stoffe (z. B. Kunststoffe, Kohle etc.) miterfasst werden.

Zur Bestimmung der theoretischen Biogasausbeute werden stoffspezifische Aufschlüsse genutzt. So arbeitet Weißbach mit einer Berechnungsformel, in die

der Ascheanteil und der Faseranteil eingehen. Der so bestimmt FoTS kann sehr gut zur Berechnung der Gasausbeute herangezogen werden. [Weißbach, 2008]  
Die Formel ist substratabhängig und beträgt für Maissilage: [Weißbach, 2008]

$$\text{FoTS} = 984 - (\text{XA}) - 0,47(\text{XF}) - 0,00104(\text{XF})^2 \quad \text{Gleichung 6-4}$$

FoTS: fermentierbare organische Trockensubstanz [ $\text{Nm}^3/\text{kg}_{\text{oTS}}$ ]

XA: Rohascheanteil [ $\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ]

XF: Rohfaseranteil [ $\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ]

Zur näheren Charakterisierung der Feststoffe wird z. T. auch der CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) genutzt. Mit dieser Methode werden alle biologisch abbaubaren Stoffe erfasst, unabhängig vom Grad ihrer Abbaubarkeit. Lediglich einige extrem schwer abbaubare Stoffe (z. T. Kunststoffe) werden nicht durch den CSB dargestellt. Der CSB von Kohlenhydraten im Allgemeinen beträgt  $1200 \text{ g}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oTS}}$ , die Spannweite von organischen Substraten liegt zwischen 1066 (Glucose und Essigsäure) bis  $2940 \text{ g}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oTS}}$  (tierische Fette) [Hofkens et al. 1986; Langhans 1997]. Dabei wird aber nicht zwischen leicht- und schwerabbaubaren Komponenten (z. B. Stärke und Cellulose) unterschieden. Verschiedene Messungen haben gezeigt, dass der CSB-Gehalt von Maissilage durchschnittlich  $1180 \text{ g}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{TS}}$  beträgt und nur kleine Unterschiede durch die unterschiedlichen Konzentrationen der Inhaltsstoffe (Cellulose, Hemicellulose, Fasern, Stärke etc.) hervorgerufen werden. Dazu sind die Konzentrationsunterschiede der veränderlichen Komponenten Fett und Proteine zu gering.

Weiterhin sind spezifische Aufschlüsse zur Analyse spezieller Inhaltsstoffe wie z. B. Rohprotein, Rohfett, Stärke, Zucker etc. möglich, wie sie die Futtermittelanalytik nach Weender beschreibt, die dann, mit der Verdaulichkeit gewichtet, zur Berechnung der Gasausbeute herangezogen werden. Aufgrund der Datengröße kann keine allgemeingültige Formel angegeben, sondern jeweils der Einzelfall betrachtet werden. [v. Lengerken, Zimmermann 1991; Keymer, Schilcher 1999]

Teilweise werden aber auch Summenparameter eingesetzt, wie z. B. die Analyse nach Goering und nach van Soest bzw. Schweizer und Würsch. Üblich ist dort die Bestimmung der Summenparameter NDF, ADF, ADL, DL (zur Definition siehe 6.3.3.4). [v. Lengerken, Zimmermann 1991]

Die Analytik der Flüssigkeiten unterscheidet sich grundsätzlich von der der Feststoffe. Wie beschrieben, werden in dem Verfahren die Feststoffe hydrolysiert und versäuert. Die Abbauprodukte, die aus gelösten und ungelösten Feststoffen und flüchtigen Substanzen bestehen, werden dann mit der Flüssigkeit abgeführt.

Für die gelösten und ungelösten Feststoffe in der Hydrolyseflüssigkeit ist die Analyse des TS und oTS möglich, aber nicht zielführend, da der Anteil flüchtiger Stoffe im Hydrolysat deutlich höher ist. Auch die Analyse der abfiltrierbaren Stoffe kann nicht als Maß für den Gehalt an organischen Stoffen in der Flüssigkeit genutzt werden, sondern repräsentiert nur den Anteil nicht umgesetzter Feststoffe (Feinteilchen).

Bei der oTS-Bestimmung werden neben dem flüchtigen Ammoniak und Schwefelwasserstoff auch die biologisch umsetzbaren Säuren und Alkohole nicht miterfasst. Die Analyse der Konzentration an organischen Säuren ist durch mehrere Methoden möglich.

Die Analyse des FOS/TAC-Gehaltes nach der Titrationsmethode ist die in der Praxis am häufigsten angewandte [Rieger, Weiland 2006]. Dabei wird die Flüssigkeit mit 0,05 bzw. 0,1 molarer Salz- oder Schwefelsäure bis pH 5 und pH 4,4 titriert. Aus dem Säureverbrauch bis pH 5 kann dann der TAC-Wert (Total Anorganische Carbonate) und aus dem Verbrauch von pH 5 bis pH 4,4 der FOS-Wert (Flüchtige Organische Säuren) als Summenparameter bestimmt werden. Die Methode ergibt realistische Werte bei einem Start-pH-Wert im neutralen Bereich. Bei pH-Werten unterhalb 5 ist die Methode nicht anwendbar. Da in der Hydrolyseflüssigkeit pH-Werte von unter 4 vorkommen können, wird die Methode für die Analyse der Hydrolyseflüssigkeiten ausgeschlossen.

In der Destillationsmethode wird die zu analysierende Flüssigkeit angesäuert. Die so vorhandenen undissoziierten Säuren werden durch Destillation abgetrennt, anschließend kondensiert und aufgefangen. Die wässrige Säurelösung wird bis pH 8,2 (Phenolphthalein-Indikator) mit Natronlauge titriert. Aus dem Salzsäureverbrauch kann dann auf den Summenwert der flüchtigen organischen Säuren geschlossen werden.

Bei der Analyse mittels GC oder HPLC wird eine aufbereitete Flüssigkeit analysiert. Dabei werden die organischen Säuren einzeln ermittelt. Außerdem ist

die Analyse der ebenfalls gebildeten Alkohole möglich. Die chromatographische Analyse ist aber aufwendig und teuer, so dass sie nur für ausgewählte Proben angewandt werden konnte.

Eine Gesamterfassung aller organischen Stoffe kann nur über Hilfsgrößen erfolgen. Daher wird häufig die Analyse des CSB-Gehaltes oder des BSB<sub>5</sub> verwendet. Das Prinzip ist dabei ähnlich: organische Stoffe werden durch Oxidation mit Sauerstoff umgesetzt und der Sauerstoffverbrauch wird gemessen. Beim CSB erfolgt der Umsatz dabei mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel. Damit werden weitestgehend alle organischen Stoffe in der Hydrolyseflüssigkeit oxidiert. Bei der Bestimmung des BSB<sub>5</sub> werden die organischen Bestandteile mittels Luftsauerstoff biologisch oxidiert. Die Bestimmung des BSB<sub>5</sub>-Gehaltes ist von den Impfbakterien abhängig. Sind diese auf die Inhaltsstoffe der Flüssigkeit spezialisiert, ist der BSB<sub>5</sub> realistisch und mit Praxiswerten vergleichbar. Sind die Bakterien allerdings nicht auf die Inhaltsstoffe der Flüssigkeit adaptiert, kann der BSB<sub>5</sub> als zu gering verfälscht werden.

Die Bestimmung der Gasqualität erfolgte über ein Gasmessgerät, das Methan und Kohlendioxid photoelektrisch und den Sauerstoffgehalt elektrochemisch misst.

Der Volumenstrom an Hydrolysegas konnte aufgrund der ungünstigen Strömungsverhältnisse im Perkulator nicht exakt bestimmt werden. Zu Beginn der Perkolation wurde eine gewisse Gasmenge aus dem Perkulator gedrückt und zum Ende wieder eingesaugt. Leider war dieser Effekt auch durch diverse Gasverbindungen innerhalb des Perkulators nicht reduzierbar, so dass die Hydrolysegasmenge nicht erfasst werden konnte.

### 6.3.2 Auswahl der Analysemethoden

Aus den verschiedenen Analysemöglichkeiten musste entsprechend dem Nutzen-Kosten-Aufwand, den vorhandenen Analysegeräten und der personellen Möglichkeiten eine Auswahl getroffen werden.

Die Feststoffproben wurden generell auf den TS-Gehalt, den Glühverlust und den modifizierten stoffspezifischen Aufschluss nach van Soest analysiert.

Von den Flüssigproben wurde generell der pH-Wert, der Salzgehalt, der CSB-Gehalt und der Gehalt an organischen Säuren mit der Destillationsmethode, der TS-Gehalt und der Glühverlust analysiert. Die Analyse der abfiltrierbaren Stoffe wurde nur zu Beginn der Untersuchung durchgeführt. Da mehr als 90 % der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze lagen, wurde diese Analyse eingestellt.

Die Analysenpläne für die einzelnen Untersuchungen sind im Anhang dargestellt.

### 6.3.3 Analysen

#### 6.3.3.1 Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (TS)

Die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes wurde nach DIN 12880 (alt DIN 38414-S2) durchgeführt. Dazu wird zunächst von einer gekennzeichneten warmfesten Schale das Leergewicht (TARA) bestimmt. Anschließend wird in das Gefäß eine repräsentative Menge des zu analysierenden Materials gegeben. Dabei wurden die Feststoffe nicht weiter zerkleinert, da ansonsten die Homogenität der Probe durch Anhaftungen im Zerkleinerungsapparat oder durch Wasserverdunstungen aufgrund der Zerkleinerungswärme verändert werden könnte. Für die Feststoffe wurden dafür ca. 500...1000 g Frischmasse und für die Flüssigkeiten ca. 100 g eingewogen.

Die Schalen mit den Proben wurden anschließend für mindestens 24 Stunden bei 105 °C getrocknet, auf Raumtemperatur im Exsikkator abgekühlt und anschließend verwogen. Der Trockensubstanzgehalt bestimmt sich folgendermaßen:

$$TS = \frac{m_{tr} - m_{TARA}}{m_{fr}} [Ma - \%]$$

Gleichung 6-5

$m_{tr}$  Masse Schale inkl. getrockneter Probe [g]

$m_{TARA}$  Masse Schale [g]

$m_{fr}$  Masse der frischen Probe [g]

### 6.3.3.2 Bestimmung des Glühverlustes (GV)

Der Glühverlust wird nach DIN 12879 (alt DIN 38414-S3) bestimmt. Zur Ermittlung des Glühverlustes wird die vorher getrocknete Probe verwendet. Die Feststoffproben wurden in einer Schneidmühle auf ca. 1 mm Korngröße zerkleinert.

Anschließend wurden die Proben in einem Muffelofen bei 550 °C für mindestens 2 Stunden bis zur Gewichtskonstanz verglüht. Der Glühverlust berechnet sich folgendermaßen:

$$GV = \frac{m_{tr} - m_{gl}}{m_{tr} - m_{TARA}} [Ma - \%TS] \quad \text{Gleichung 6-6}$$

$m_{tr}$  Masse Schale inkl. getrockneter Probe [g]

$m_{TARA}$  Masse Schale [g]

$m_{gl}$  Masse Schale inkl. gegühte Probe [g]

Der Glührest (anorganischer Anteil) GR ergibt sich vom Glühverlust zu 100%.

### 6.3.3.3 Berechnung des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS)

Definitionsgemäß stellt der Glühverlust den organischen Anteil der Probe dar. Der organische Trockensubstanzgehalt berechnet sich somit folgendermaßen:

$$oTS = \frac{TS \cdot GV}{100\%} [Ma - \%] \quad \text{Gleichung 6-7}$$

### 6.3.3.4 Bestimmung des stoffspezifischen Aufschlusses nach van Soest<sub>mod</sub>

Der stoffspezifische Aufschluss nach van Soest ist eine Aufschlussmethode aus der Futtermittelbestimmung. Der Aufschluss wurde von Goering und van Soest entwickelt, von Amin und Lepom auf Abfälle angepasst und vom LS Abfallwirtschaft der BTU Cottbus weiter modifiziert [Goering, van Soest 1970; Amin, Lepom 1995; Jung, Busch 2000]. Der Aufschluss beruht darauf, dass

ähnlich gut abbaubare Stoffgruppen in mehreren Schritten aus den Feststoffen extrahiert werden.

Im Einzelnen wurden folgende Schritte durchgeführt:

Zur Bestimmung des Anteils biologisch sehr gut abbaubarer Stoffe (hier SGA genannt), wie z. B. Zucker, Stärke, Peptide, Proteine, werden 3 Proben der auf 1 mm aufgemahlene Feststoffe 1 h lang mit einer neutralen Detergenzienlösung gekocht und anschließend mehrfach gewaschen. In dieser Phase werden sowohl die sehr gut abbaubaren Stoffe als auch die löslichen Salze extrahiert. Zurück bleibt die Neutral-Detergenzien-Faser (NDF). Nach einer Trocknung werden alle Proben gewogen und so der extrahierte Anteil bestimmt.

Zur Bestimmung des Anteils biologisch gut abbaubarer Stoffe (hier GA genannt), wie z. B. Fette, Hemicellulosen, werden 2 dieser Proben anschließend mit einer sauren Detergenzienlösung gekocht und mehrfach gewaschen. In dieser Phase werden die gut abbaubaren Stoffe extrahiert. Zurück bleibt die Säure-Detergenzien-Faser (ADF). Nach einer Trocknung werden alle Proben gewogen und so der extrahierte Anteil bestimmt.

Zur Bestimmung des Anteils biologisch mäßig abbaubarer Stoffe (hier MA genannt), wie z. B. Cellulosen, wird eine dieser Proben anschließend mit einer 72-% Schwefelsäure kaltextrahirt und mehrfach gewaschen. In dieser Phase werden die mäßig abbaubaren Stoffe extrahiert. Zurück bleibt das biologisch schwer abbaubare Säure-Detergenzien-Lignin (ADL). Nach einer Trocknung werden alle Proben gewogen und so der extrahierte Anteil bestimmt.

Zum Ende der Bestimmung werden alle Proben verascht und der Ascheanteil wird bestimmt. Der NDF, ADF und ADL ist um den Anteil der löslichen Salze verfälscht, was aber rechnerisch korrigiert wird.

In Abbildung 6-11 wird der Zusammenhang graphisch dargestellt.

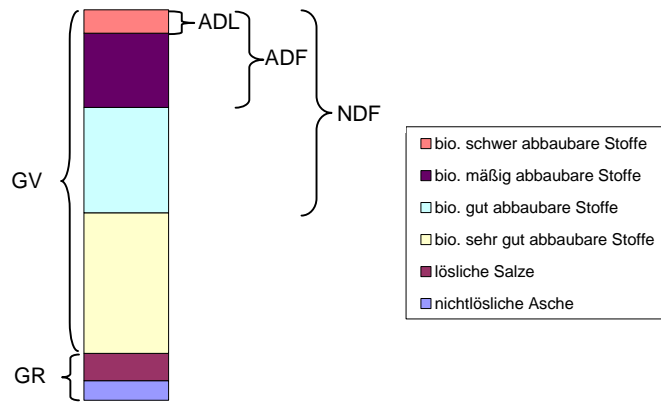


Abbildung 6-11: Graphische Darstellung des mod. Aufschlusses nach van Soest

Es ist zu beachten, dass durch den NDF, ADF und ADL der jeweils aschefreie Teil der Feststoffe repräsentiert wird.

Die Kennwerte werden folgendermaßen berechnet:

$$\text{NDF} = \frac{m_{\text{nNHE}} - m_{\text{TARA}}}{m_{\text{Einwaage}}} - \text{GR}_{\text{nE}} \quad \text{Gleichung 6-8}$$

$$\text{ADF} = \frac{m_{\text{nSHE}} - m_{\text{TARA}}}{m_{\text{Einwaage}}} - \text{GR}_{\text{nE}} \quad \text{Gleichung 6-9}$$

$$\text{ADL} = \frac{m_{\text{nKE}} - m_{\text{TARA}}}{m_{\text{Einwaage}}} - \text{GR}_{\text{nE}} \quad \text{Gleichung 6-10}$$

$m_{\text{nNHE}}$  Masse des Tiegels mit trockener Probe nach neutraler Heiextraktion [g]

$m_{\text{TARA}}$  Masse des leeren Tiegels

$m_{\text{Einwaage}}$  Einwaage Probe zu Beginn der Analytik [g]

$m_{\text{nSHE}}$  Masse des Tiegels mit trockener Probe nach saurer Heiextraktion [g]

$m_{\text{nKE}}$  Masse des Tiegels mit trockener Probe nach Kaltextraktion [g]

$\text{GR}_{\text{nE}}$  Glhrest nach Extraktion

Zur besseren Darstellung werden die oben beschriebenen Inhaltsstoffe als SGA, GA und MA ausgewertet.

$$\text{SGA} = \text{GV} - \text{NDF} \quad \text{Gleichung 6-11}$$

$$\text{GA} = \text{NDF} - \text{ADF} \quad \text{Gleichung 6-12}$$

$$\text{MA} = \text{ADF} - \text{ADL} \quad \text{Gleichung 6-13}$$



#### 6.3.3.5 Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde gemäß DIN EN 27888 bestimmt. Dazu wurde in der Flüssigkeit die Leitfähigkeit mittels Elektrode gemessen. Auf eine Umrechnung auf den Salzgehalt wurde verzichtet, da die Leitfähigkeit auch vom Säuregehalt abhängt. Der Säuregehalt ist verfahrensspezifisch in der Methanreaktorablaufflüssigkeit sehr gering. Somit ist ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte in Korrelation zum Salzgehalt in der Methanreaktorablaufflüssigkeit zulässig.

#### 6.3.3.6 Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach DIN 12176 (alt DIN 38404 S5). Dazu wurde in der Flüssigkeit der pH-Wert mittels Elektrode gemessen. Die Temperaturkompensation erfolgte intern. Für die pH-Wert-Messung war es wichtig, die Probe sofort nach der Probenahme und nur sehr leicht gerührt zu messen, da ansonsten das gelöste Kohlendioxid aus der Flüssigkeit ausgasst.

#### 6.3.3.7 Bestimmung des Gehaltes an organischen Säuren

Die organischen Säuren wurden nach DIN 38414-S19 als Summenparameter auf der Grundlage von Essigsäure bestimmt. Dabei wurden alle organischen Fettsäuren von C1 bis C5 analysiert.

Die Flüssigkeitsprobe wurde mit Phosphorsäure angesäuert und anschließend für 999 s mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde kondensiert, aufgefangen und anschließend bis zum Phenolphthalein-Umschlag mit 0,1 m Natronlauge titriert.

Die Berechnung erfolgt über folgende Gleichung:

$$\text{FOS} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{Ac}}}{V_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 6-14}$$

FOS	Konzentration organischer Säuren auf der Basis Essigsäure [g/l]
$V_{\text{NaOH}}$	Verbrauch Natronlauge bei der Titration [ml]
$c_{\text{NaOH}}$	Konzentration Natronlauge [mol/l]
$M_{\text{Ac}}$	Molare Masse Essigsäure [g/mol]
$V_{\text{Probe}}$	Analysevolumen Flüssigkeit [ml]

Durch das Ansäuern erfolgt eine pH-Wert Verschiebung bei der Analyse, so dass sowohl die dissoziierten als auch die undissoziierten Fettsäuren bestimmt werden. Somit wird ein Summenparameter unabhängig von der biologischen Verfügbarkeit analysiert. Die Beziehung auf die Essigsäure ist in stabilen einstufigen Anlagen uneingeschränkt möglich, da die Konzentration anderer Säuren nur einen Bruchteil der Essigsäurekonzentration beträgt [Eder, Schulz 2006]. Bei der Hydrolyseflüssigkeit ist der Bezug auf die Essigsäure nur eingeschränkt möglich, da hier höhere Konzentrationen anderer Säuren (insbesondere Propionsäure und Buttersäure) möglich sind. Bei der hohen Probenanzahl war allerdings keine andere Analyseverfahren möglich, so dass diese Ungenauigkeit akzeptiert wird. Die Konzentration der organischen Säuren wird somit nur als Vergleichsparameter und nicht als absoluter Wert genutzt.

#### 6.3.3.8 Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Der CSB wurde analog ISO 15705 mit dem Küvettentest 114555 der Fa. Merck durchgeführt. Dafür wurde jeweils 1 ml einer repräsentativen Probe in die Küvette überführt, bei 148 °C für 2 h erwärmt, anschließend abgekühlt und im Photometer analysiert. Der analysierte Wert gibt die Menge Sauerstoff an, die benötigt wird, um alle Substanzen in der Flüssigkeit zu oxidieren.

Der CSB-Gehalt ist somit ein Summenvergleichswert, mit dem der Gehalt oxidierbarer Stoffe (in den zu analysierenden Flüssigkeiten praktisch fast nur organische Stoffe) dargestellt werden kann.

#### 6.3.3.9 Bestimmung des Gehaltes an abfiltrierbaren Stoffen

Die Analyse wurde gemäß DIN 38409 H2 durchgeführt. Dabei wird die Flüssigkeit mit einem getrockneten Filter der Klasse 4  $\mu\text{m}$  filtriert. Der Filter wird anschließend getrocknet und verwogen. Über die Gewichts Differenz wird der Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen bestimmt.

In den ersten Versuchsreihen wurde der Parameter bestimmt. Allerdings war nur in den ersten beiden Versuchstagen in der Hydrolyseflüssigkeit der Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen bestimmbar, danach und generell in der Methanreaktorablaufflüssigkeit lag der Gehalt unter der Nachweisgrenze. Daher wurde die Analyse in den folgenden Versuchsreihen nicht mehr durchgeführt.

#### 6.3.4 Fehler- und Verlustabschätzung in der Analytik und Versuchsdurchführung

Bei der Fehler- und Verlustabschätzung werden die Versuchsdurchführung, die Probenahme und die Analytik getrennt betrachtet.

##### 6.3.4.1 Fehler- und Verlustabschätzung bei der Versuchsdurchführung

Bei der Versuchsdurchführung sind die Verluste durch einen aeroben Umsatz, durch den Austrag von dampfförmigen organischen Stoffen und die Fehler bzw. Messungenauigkeiten der Apparate und Messgeräte im Prozess relevant.

Der aerobe Umsatz kann nur abgeschätzt und nicht direkt bestimmt werden. In die Hydrolysereaktoren wird Sauerstoff nicht aktiv eingebracht, sondern der Zutritt von Luft wird lediglich zugelassen. In einem ruhenden System verläuft ein Gasaustausch lediglich durch Diffusion. Wie in 6.3.1 beschrieben, erfolgt mit jedem Perkulationszyklus ein gewisser Gasaustausch mit der Umgebungsluft, der ca. 2  $I_{\text{Gas}}$ /Zyklus beträgt. Ausgehend von 48 Zyklen pro Tag werden somit ca. 100  $I_{\text{Gas}}$ /d in jedem Hydrolysereaktor ausgetauscht bzw. ca. 20  $I_{\text{O}_2}$ /d eingetragen. Durch die Entnahme der Feststoffe nach 6 und 12 Tagen wurde zusätzlich Sauerstoff in das System eingebracht. Der Gasraum über dem Festbett betrug ca. 25 Liter. Durch den zweimaligen Wechsel wurden somit ca. 50 Liter Luft in das

System in der Hydrolysezeit zusätzlich eingetragen, was ca. 3 % des Gesamtlufteintrags entspricht. Da die Schätzung des Gasflusses pro Zyklus nur durch Messungen abgeschätzt ist, wird dieser Anteil vernachlässigt.

Für die vollständige Oxidation von organischer Masse (Beispiel Glucose) werden pro Mol Glucose 6 Mol Sauerstoff ( $O_2$ ) benötigt. Mit 20 Liter Sauerstoff können somit maximal ca. 27 g Glucose oxidiert werden. Bei einer Gesamtverweilzeit von 18 Tagen in der Hydrolyse betragen die Aerobverluste somit maximal ca. 480 g bzw. 10 % der organischen Inputmasse. Dabei wird davon ausgegangen, dass der eingetragene Sauerstoff vollständig zur Oxidation genutzt wird. Wie in den Diagrammen im Anhang zu 7.4 ersichtlich, ist der Sauerstoffgehalt im Hydrolysegas sehr stark abhängig vom pH-Wert in der Hydrolyse. Bei geringen pH-Werten ist der Sauerstoffgehalt fast die gesamte Hydrolysezeit unter 5 Vol-%, bei höheren pH-Werten liegt der Sauerstoffgehalt in Bereichen von ca. 10 Vol-%. Daraus wird deutlich, dass die aeroben Verluste bei geringen pH-Werten größer sind als bei höheren. Die Erklärung für das Phänomen ist, dass der aerobe Umsatz mit Hydrolyseprodukten durchgeführt wird. Diese werden bei einer Fahrweise mit hohen pH-Werten schnell abgeführt, so dass die Konzentration an Hydrolyseprodukten (organische Säuren, Alkohole etc.) bei einem hohen pH-Wert im Hydrolysat gering ist. Bei einem niedrigen pH-Wert im Hydrolysat ist dagegen die Hydrolyseproduktkonzentration hoch, was auch den aeroben Umsatz steigert.

Der Austrag von dampfförmigen organischen Stoffen (organische Säuren, Alkohole etc) durch den Gasaustausch ist ebenfalls relevant. Der Gehalt an flüchtigen organischen Säuren (FOS) beträgt zwischen 8.000 mg/l (bei niedrigen pH-Werten, d. h. pH 4) und 500...2000 mg/l (bei hohen pH-Werten, d. h. pH 7). Da alle flüchtigen organischen Stoffe in wässriger Lösung deutlich unterhalb von 10 % vorliegen, in dem Bereich die Konzentrationen im Dampf und in der Flüssigkeit gemäß des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes nahezu gleich sind und eine Konzentration der Einzelstoffe nicht bestimmbar war, wird für die Konzentration an Dampf im Hydrolysegas das Gleichgewicht Wasserdampf-Luft angenommen. Das Hydrolysegas ist durch die Perkolation wassergesättigt. Der Dampfgehalt beträgt bei 30 °C somit 27,5 g<sub>Wasserdampf</sub>/kg<sub>Luft</sub>. Ausgehend von einem täglichen Gasaustausch von 100 l<sub>Gas</sub>/d werden somit ca. 3 g<sub>Wasserdampf</sub>/d aus dem Hydrolysereaktor ausgetragen. Bei einer Gesamtverweilzeit von 18 d in der

Hydrolyse beträgt der Wasserdampfaustrag ca. 55 g<sub>Wasserdampf</sub>. Die Konzentration an FOS beträgt max. 8.000 mg/l, was einem Gesamtaustrag von max. 440 mg<sub>FOS</sub> für die gesamte Hydrolysezeit bedeutet. Bei Gesamtausbeuten von mehreren hundert Gramm FOS ist dieser Teil vernachlässigbar.

Es wurde versucht, die Messungenauigkeiten von Apparaten und Messgeräten im Prozess zu minimieren.

Besonders wichtig für die Auswertung der Versuchsergebnisse war die Rücklaufmenge R. Diese wird durch die Rücklaufpumpe (12) bzw. (15) eingestellt. Der Volumenstrom wurde zu Beginn eingestellt und aller 6 Hydrolysetage kontrolliert. War die Abweichung größer 5 %, wurde der Versuch abgebrochen. War die Abweichung geringer, wurde die Rücklaufmenge gemittelt. Um einen vorzeitigen Versuchsabbruch zu verhindern, wurden die Schläuche, mit denen die Apparate verbunden waren, regelmäßig gereinigt, die Reaktoren und Behälter vor jedem Versuchsbeginn gewartet und somit die Abweichungen minimiert.

Daraus ergeben sich folgende maximale Fehlerabschätzungen:

S <sub>aerob</sub>	(Fehler aus aeroben Umsatz)	5% bei hohem pH-Wert
		10 % bei geringem pH-Wert
S <sub>Dampf</sub>	(Fehler aus Verlusten org. Dampfphase)	1 %
S <sub>Prozess</sub>	(Fehler aus Rücklaufmenge)	5 %

Gemäß des Fehlerfortpflanzungsgesetzes (Gleichung 6-15) wird somit ein Gesamtfehler für die Versuchsdurchführung von max. 11 % für geringe pH-Werte (< pH 6) und 7 % für hohe pH-Werte (> pH 6) abgeschätzt.

$$S_{\text{Gesamt}}^2 = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2$$

Gleichung 6-15

#### 6.3.4.2 Fehler- und Verlustabschätzung bei der Probenahme

Bei der Fehlerabschätzung durch die Probenahme wird in Probenahme der Feststoffe, der Flüssigkeiten und der Gase unterschieden.

Die Feststoffe waren ein relativ homogenes Material. Gemäß der LAGA Richtlinie PN 2/78 K wird die benötigte Probemenge für eine repräsentative Probe folgendermaßen bestimmt:

$$G = 0,06 \cdot d$$

Gleichung 6-16

G            Mindestprobemenge [kg]

d            maximaler Partikeldurchmesser [mm]

Ausgehend von einer Häcksellänge von 10 mm wird eine Probemenge von mindestens 600 g für eine repräsentative Probe benötigt.

Die Feststoffe wurden durch intensives Vermischen homogenisiert und anschließend wurde sofort eine Probe von ca. 600...800 g gezogen. Die sofortige Probenahme war insbesondere bei geringen TS-Gehalten notwendig, da sich ansonsten Flüssigkeit separierte.

Aufgrund der relativ großen Substratmenge war eine Probemenge in dieser Größenordnung auch realisierbar, ohne das Versuchsergebnis stark zu verfälschen. Die Probemenge wurde bei der Berechnung der Abbaugrade berücksichtigt.

Aufgrund der relativ guten Bedingungen wird der Fehler bei der Feststoffprobenahme mit 5 % abgeschätzt.

Eine repräsentative Flüssigprobenahme war dagegen schwieriger.

Die Probenahme der Methanreaktorablaufflüssigkeit erfolgte direkt aus der Zuleitung zur Rücklaufpumpe. Da die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit relativ konstant war, wird der Fehler mit 1 % abgeschätzt.

Die Probenahme des Hydrolysates aus dem Zwischenspeicher Hydrolysat erfolgte aus einem ständig durchmischten System. Daher wird der Fehler ebenfalls mit 1 % abgeschätzt.

Die Probenahme des Hydrolysates aus dem Hydrolyseprozess dagegen erfolgte aus einem zyklisch durchmischten System mit sich ständig ändernden Konzentrationen. Insbesondere der Anteil der Feinstpartikel in der repräsentativen Probe war schwierig darzustellen. Da das Hydrolysat vom Probenahmegefäß (3) in den Zwischenspeicher Hydrolysat (5) überlief, war eine direkte Probenahme der bewegten Flüssigkeit nicht möglich. Diese erfolgte stattdessen annähernd in der Mitte der Perkulationszyklen aus dem Probenahmegefäß.

Neben der Beeinflussung des Feinstpartikelgehaltes in der Probe durch den Probenahmeort, war auch, insbesondere zu Hydrolysebeginn, die stark schwankende Konzentration an gelösten Stoffen zu berücksichtigen. Unmittelbar nach Hydrolysebeginn lösen sich die wasserlöslichen Stoffe im Hydrolysat, so dass sich die Konzentration sehr schnell ändert. Vergleichsmessungen über die ersten 24 h der Hydrolyse haben gezeigt, dass die höchste CSB-Konzentration nach 4 h erreicht wurde und danach rasch absinkt. Eine Probenahme erfolgte aber nur nach jeweils 24 h. Die dort ermittelten Konzentrationen werden für diese Zeit als repräsentativ betrachtet. Insbesondere zu Beginn der Hydrolyse wurden somit etwas zu geringere Konzentrationen im Hydrolysat ermittelt. Eine größere Probendichte war aber aufgrund der personellen Beschränkungen nicht möglich. Aufgrund der Bedingungen wird der Fehler bei der Flüssigkeitenprobenahme mit 10 % abgeschätzt.

Die Gasprobenahme erfolgte direkt vor Ort. Die Gasqualität wurde mit einem tragbaren Gasmessgerät gemessen, dessen Fehlertoleranz bei ca. 4 % liegt. Die Gasmenge wurde mit Trommelgaszählern mit einer Fehlertoleranz von 0,2 % gemessen. Da die Gasmessung aber bei der Hydrolyse nicht relevant ist, werden diese Fehler in der Fehlerabschätzung nicht berücksichtigt.

#### 6.3.4.3 Fehler- und Verlustabschätzung bei der Analytik

Bei der Analytik können verschiedene Fehlergrenzen abgeschätzt werden.

Bei der Bestimmung des TS und GV (oTS) wurden die Feststoffproben lange getrocknet, da die in der DIN 12880 vorgegebene Trockenzeit von 24 h aufgrund der großen Schütthöhe nicht ausreichte, um das Material vollständig zu trocknen. Die Feststoffe wurden dann gemahlen und es wurde der Glühverlust bestimmt. Insgesamt war die Bestimmung des oTS sehr gut und mit geringen Toleranzen durchführbar, so dass ein Fehler von 1 % abgeschätzt wird.

Für die Bestimmung des stoffspezifischen Aufschlusses nach van Soest wurde der getrocknete und gemahlene Feststoff aus der TS-Analyse genutzt. Der stoffspezifische Aufschluss ist aufgrund der Mehrstufigkeit und der schwierigen Versuchsdurchführung stark fehlerbehaftet. Außerdem ist die Einwaage von 1 g repräsentativer Probe aufgrund der unterschiedlichen Körnung bei der

Zerkleinerung schwierig. Insgesamt wird der Fehler beim stoffspezifischen Aufschluss nach van Soest mit 20 % abgeschätzt.

Der Gehalt an organischen Säuren wird nur auf Essigsäure bezogen. Da aber im Hydrolysat auch andere organische Säuren mit einer höheren molaren Masse enthalten sind, ist somit dieser Wert ebenfalls stärker fehlerbelastet. Daher wird der Fehler für die FOS-Analyse mit 20 % abgeschätzt.

Zur Bestimmung des CSB wurde das Hydrolysat verdünnt, um die Messgrenzen einzuhalten. Messungen von verdünntem und unverdünntem Hydrolysat zeigten aber, dass bei der Verdünnung eine etwa 10 % höhere Gesamtkonzentration gemessen wurde. Diese Toleranz war charakteristisch. Um den Fehler zu minimieren, wurden alle Flüssigkeiten mit demselben Faktor verdünnt. Trotzdem wird der Fehler in der CSB-Analyse mit 10 % abgeschätzt.

Die Analyse des pH-Wertes und der Leitfähigkeit erfolgten mit regelmäßig kalibrierten Messgeräten und wird daher mit unter 5 % abgeschätzt.

#### 6.3.4.4 Zusammenfassende Fehler- und Verlustabschätzung

Die Auswertung der Hydrolyseversuche erfolgt über oTS-, CSB- und FOS-Bilanzen, die alle über unterschiedliche Fehlertoleranzen verfügen. Diese werden über das Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gleichung 6-15) zusammengefasst:

Tabelle 6-1 Zusammenfassende Fehlerabschätzung

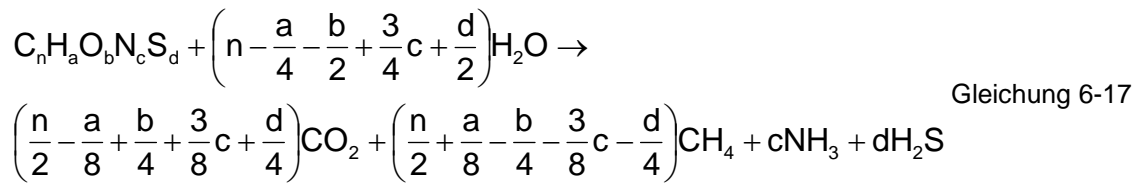
<b>Bilanz</b>	<b>Medium</b>	<b>Versuchs- durchführung</b>	<b>Probenahme</b>	<b>Analytik</b>	<b>Gesamtfehler</b>
oTS	Feststoff	11 %	5 %	1 %	<b>12 %</b>
van Soest	Feststoff	11 %	5 %	20 %	<b>23 %</b>
oTS	Flüssigkeit	-	7 %	1 %	<b>10 %</b>
FOS	Flüssigkeit	-	7 %	20 %	<b>21 %</b>
CSB	Flüssigkeit	-	7 %	10 %	<b>12 %</b>

#### 6.3.5 Ermittlung der theoretischen Gasausbeute aus Maissilage

Die theoretische Biogas- bzw. Methanausbeute von organischen Stoffen hängt von deren Zusammensetzung ab und kann, bei Vorliegen einer

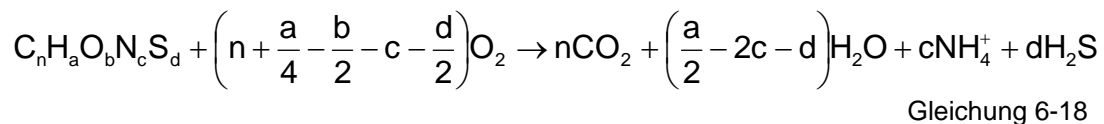


Elementaranalyse, gemäß der Formel von Bunswell und Boyle berechnet werden [Langhans 1997].



[Langhans 1997]

Der CSB-Gehalt einer Substanz kann mit einer einfachen stöchiometrischen Formel aus der Elementaranalyse berechnet werden:



Aus diesen Berechnungsformeln können für verschiedene Stoffgruppen (Fette, Proteine, Kohlenhydrate) durchschnittliche theoretische Gasausbeuten und CSB-Gehalte berechnet werden.

In der Literatur werden dabei unterschiedliche Angaben gemacht. Die unspezifischste Angabe wird dabei von Baserga getroffen, der für Proteine eine Methanausbeute von 490 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>oTS</sub> bei einer CH<sub>4</sub>-Konzentration von 71 %; für Fette eine Methanausbeute von 850 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>oTS</sub> bei einer CH<sub>4</sub>-Konzentration von 68 % und für Kohlenhydrate eine Methanausbeute von 395 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>oTS</sub> bei einer CH<sub>4</sub>-Konzentration von 50 % angibt [Baserga 1998]. Scherer gibt dagegen die Biogaserträge (ohne konkrete Methankonzentrationen) mit 830 l<sub>Biogas</sub>/kg<sub>oTS</sub> für Stärke, 890 l<sub>Biogas</sub>/kg<sub>oTS</sub> für Eiweiß, 960 l<sub>Biogas</sub>/kg<sub>oTS</sub> für Cellulose und 1420 l<sub>Biogas</sub>/kg<sub>oTS</sub> für Fette an [Scherer 2001]. Die detailliertesten Untersuchungen stammen von Langhans (Abbildung 6-12), der auch eine Methanausbeute von 350 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>CSB</sub> bestimmte [Langhans 1997]. Hofkens et al. fasste die Stoffgruppen zusammen und gab für Kohlenhydrate einen CSB-Gehalt von 1200 g<sub>CSB</sub>/kg<sub>oTS</sub> bei einer Methanausbeute von 375 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>CSB</sub> an, woraus sich eine Methanausbeute von 450 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>oTS</sub> ergibt [Hofkens et al. 1986].

Tabelle 1: TOC, CSB und Gasausbeuten für ausgewählte Mischsubstrate und Einzelstoffe					
Stoffklasse	Summenformel	CSB OTS	TOC OTS	Biogas	
				CH <sub>4</sub> Vol.-%	Y <sub>g</sub> m <sup>3</sup> l.N./kg
kommunaler Klärschlamm	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>19</sub> N <sub>0,5</sub> S <sub>0,05</sub>	1,446	0,499	53,50	0,932
Zellbiomasse	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	1,628	0,530	50,00	0,991
	C <sub>60</sub> H <sub>87</sub> O <sub>23</sub> N <sub>12</sub> P <sub>1,2</sub> S <sub>0,38</sub>	1,667	0,517	50,40	0,965
tierische Fette	C <sub>18,32</sub> H <sub>36,80</sub> O <sub>2</sub>	2,940	0,761	72,37	1,421
	C <sub>18,30</sub> H <sub>35,13</sub> O <sub>2</sub>	2,910	0,765	71,26	1,429
Güllen	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	2,109	0,597	62,50	1,114
	C <sub>10</sub> H <sub>19,14</sub> O <sub>5,86</sub> N <sub>0,8</sub>	1,554	0,491	56,27	0,917
	C <sub>10</sub> H <sub>16,93</sub> O <sub>3,4</sub> N <sub>1,56</sub>	1,881	0,562	56,81	1,050
Stroh	C <sub>40</sub> H <sub>57</sub> O <sub>24,4</sub> N <sub>0,286</sub>	1,444	0,515	52,29	0,961
Stärke	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	1,185	0,444	50,00	0,829
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1,066	0,400	50,00	0,746
Eiweiß	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	1,504	0,425	50,00	0,793
	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3,5</sub> N	1,350	0,525	43,00	0,980
Palmitinsäure	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2,875	0,750	71,87	1,400
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,066	0,400	50,00	0,746
Methanol	CH <sub>4</sub> O	1,500	0,375	75,00	0,700
Glykol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,290	0,387	62,50	0,722

Abbildung 6-12: Untersuchungen zum CSB-Gehalt und zur Methanausbeute verschiedener Einsatzstoffe [Langhans 1997]

Maissilage enthält kaum Fette (ca. 10 g/kg<sub>OTS</sub>), der Proteingehalt ist mit durchschnittlich 8 % der TS deutlich höher [Mähnert 2007]. Die anderen Bestandteile sind größtenteils Stärke, Cellulose und Hemicellulose. Bei den eigenen Untersuchungen wurde ein CSB-Gehalt der Maissilage von 1180 g<sub>CSB</sub>/kg<sub>OTS</sub> als Mittelwert bestimmt. Der Methanertrag des Hydrolysates im Methanreaktor lag bei durchschnittlich 350 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>CSB</sub>, so dass von einer theoretischen Methanausbeute von ca. 413 l<sub>CH4</sub>/kg<sub>OTS</sub> ausgegangen werden kann.

## **7 Ergebnisse und Diskussion**

### **7.1 Batchversuche**

In diesem Kapitel werden die Daten, welche im Rahmen einer Master-Thesis ermittelt worden sind, verwendet [Lu 2008-2]. Die Auswertung der Messwerte wurde modifiziert, was auch eine Änderung der Ergebnisse und der daraus folgenden Interpretation zur Folge hat.

#### **7.1.1 Versuchsbeobachtung**

Die Versuche wurden entsprechend der Beschreibung in 6.2.2 durchgeführt. Zu beobachten war, dass sich relativ schnell ein weißer Niederschlag absetzte, welcher als Stärke identifiziert wurde. Dadurch wurde die Entnahme einer repräsentativen Probe erschwert, da einerseits feinste Feststoffpartikel an dem Hydrolyserest anhafteten und andererseits durch die Sedimentation der Stärke eine Entmischung des Hydrolysates stattfand. Daher wurde das Gefäß zur Probenahme stark geschüttelt und relativ schnell eine Probe entnommen. Auch im Probengefäß sedimentierten die Feinststoffe, so dass vor der Entnahme der Flüssigkeit zur Analytik diese ständig gerührt werden musste. Die Sedimentation war bei den Versuchen mit einem geringen Verdünnungsverhältnis stärker.

#### **7.1.2 Versuchsergebnisse und Auswertung**

Die maximale CSB-Konzentration im Hydrolysat ist abhängig vom Verdünnungsverhältnis. Die Wahl des Verdünnungsmediums ist dabei wenig ausschlaggebend. In der Abbildung 7-1 ist deutlich zu erkennen, dass die CSB-Konzentration mit sinkenden Verdünnungsverhältnis ansteigt.

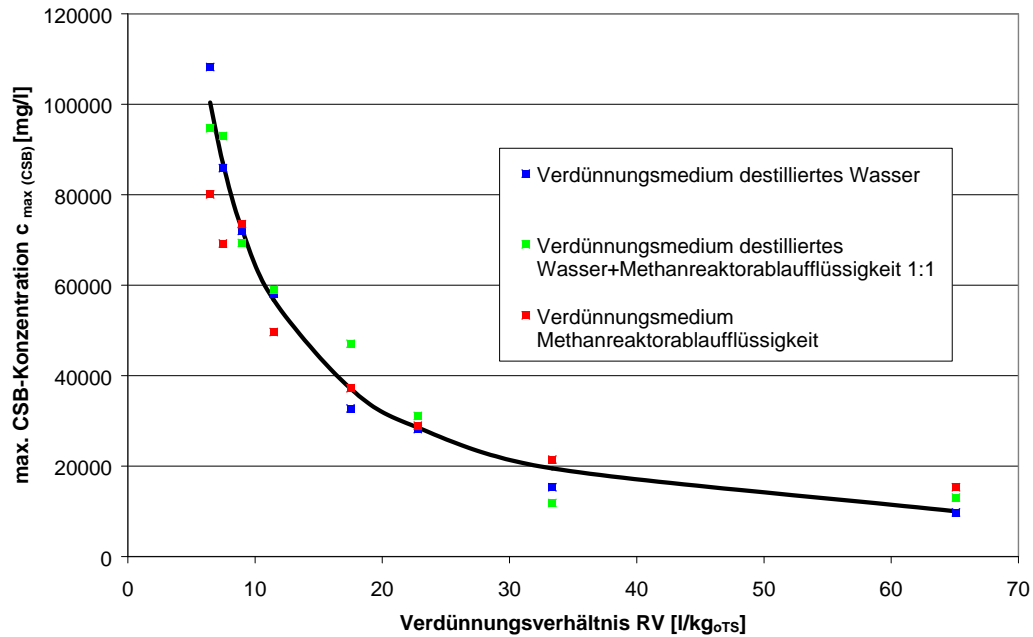


Abbildung 7-1: Maximale CSB-Konzentration im Hydrolysat [mod. Werte nach Lu 2008-2]

Die maximale Gesamtkonzentration der organischen Säuren (FOS) steigt mit sinkendem Verdünnungsverhältnis ebenfalls potentiell. Die Streuung der Messwerte ist hier zwar aufgrund der höheren Fehlertoleranz auch etwas höher, die Tendenz ist jedoch eindeutig erkennbar.

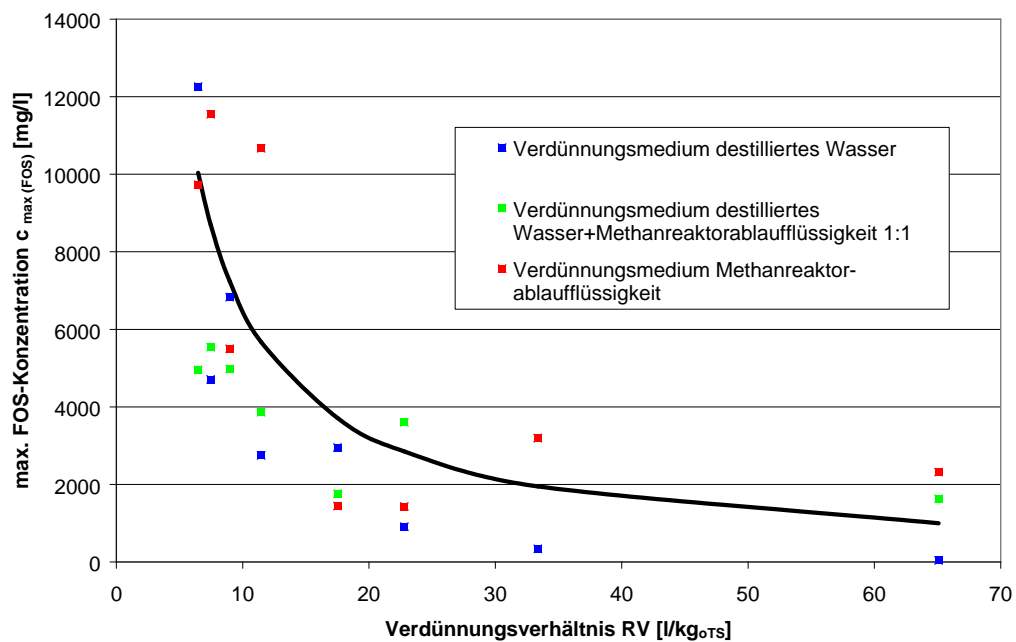


Abbildung 7-2: Maximale FOS-Konzentration im Hydrolysat [mod. Werte nach Lu 2008-2]

Der mathematische Zusammenhang der Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 kann folgendermaßen dargestellt werden:

Für die maximale CSB Konzentration:

$$c_{\max(\text{CSB})} = \frac{k_{\text{CSBmax}}}{RV} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

$c_{\max(\text{CSB})}$	maximal erreichbare CSB-Konzentration in der Flüssigkeit [ $\text{g}_{\text{CSB}}/\text{l}$ ]
$k_{\text{CSB max}}$	Lösungskonstante für maximale CSB-Konzentration [ $\text{g}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{oTS Maissilage}}$ ]
$RV$	Verdünnungsverhältnis [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{oTS, Maissilage}}$ ]

Für die maximale FOS-Konzentration:

$$c_{\max(\text{FOS})} = \frac{k_{\text{FOSmax}}}{RV} \quad \text{Gleichung 7-2}$$

$c_{\max(\text{FOS})}$	maximal erreichbare FOS-Konzentration in der Flüssigkeit [ $\text{g}_{\text{FOS}}/\text{l}$ ]
$k_{\text{FOS max}}$	Bildungskonstante für maximale FOS-Konzentration [ $\text{g}_{\text{FOS}}/\text{kg}_{\text{oTS Maissilage}}$ ]
$RV$	Verdünnungsverhältnis [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{oTS, Maissilage}}$ ]

Die Lösungskonstante  $c_{\max(\text{CSB})}$  für Maissilage beträgt  $650 \text{ g}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{oTS Maissilage}}$ . Die Bildungskonstante  $c_{\max(\text{FOS})}$  für Maissilage beträgt  $65 \text{ g}_{\text{FOS}}/\text{kg}_{\text{oTS Maissilage}}$ .

In Abbildung 7-3 ist die CSB-Konzentration, die durch die Maissilage zu Beginn des Batch-Versuches im Reaktor vorhanden war, zusammen mit dem mathematischen Zusammenhang der maximalen CSB-Konzentration der Flüssigkeit (Gleichung 7-1) und dem mathematischen Zusammenhang der maximalen FOS-Konzentration der Flüssigkeit (Gleichung 7-2) aufgetragen.

Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass es ein Gleichgewicht zwischen der Input-CSB-Konzentration (CSB-Konzentration im Reaktor am Zeitpunkt 0) und der CSB-Konzentration der Flüssigkeit sowie ein Gleichgewicht zwischen der CSB- und der FOS-Konzentration in der Flüssigkeit gibt.

Insgesamt werden bei einem Verdünnungsverhältnis von  $6,5 \text{ l}/\text{kg}_{\text{oTS}}$  ca. 45 % und bei einem Verdünnungsverhältnis von  $65 \text{ l}/\text{kg}_{\text{oTS}}$  ca. 75 % der Input-CSB-Konzentration in der Flüssigkeit gelöst. Auffällig dabei ist, dass nur ca. 10 % der Input-CSB-Konzentration in FOS umgesetzt werden.

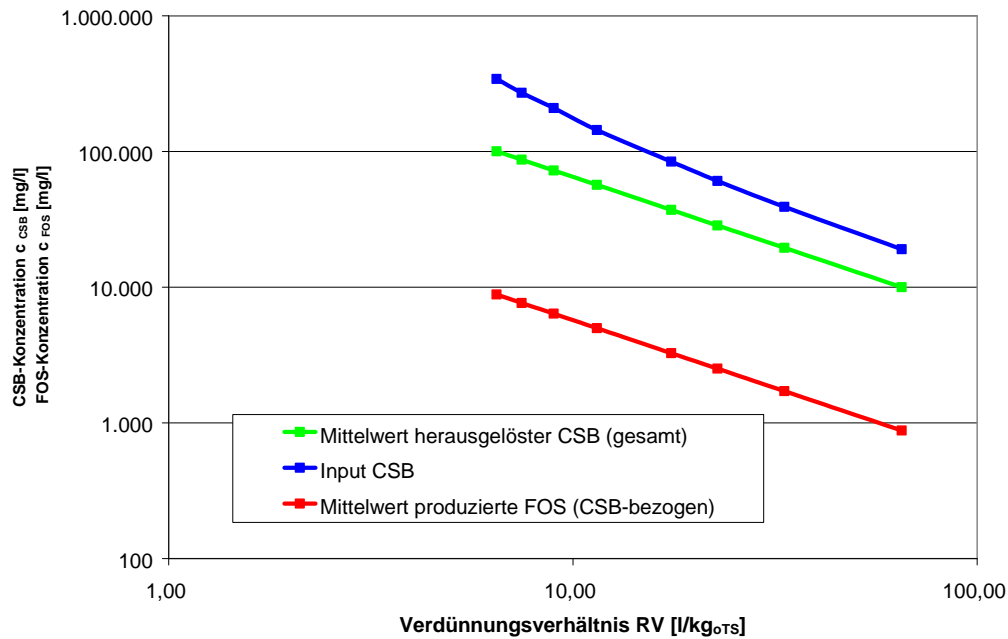


Abbildung 7-3: Verhältnis von CSB Input zu CSB herausgelöst und FOS  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

Es kann festgestellt werden, dass keine Grenzkonzentration an CSB oder FOS in den Versuchen vorhanden ist, d. h. eine höhere Input-CSB-Konzentration bedingt auch höhere CSB- und FOS-Konzentrationen in der Hydrolyseflüssigkeit. Insbesondere die Acidogenese wird trotz vorhandenem hydrolysiertem Substrat (z.B. Stärke und Zucker, als oTS analysiert) nicht weiter durchgeführt, sondern verharrt auf dem niedrigen Niveau.

Bei der Gesamtbetrachtung muss allerdings eine Tatsache beachtet werden: Die Maissilage ist so trocken, dass der Feststoff während der Hydrolyse Flüssigkeit aufnimmt. Dadurch sinkt der TS-Gehalt des Hydrolysereststoffes (Feststoff) auf ca. 12...17 Ma-% ab. Bei steigender Maissilagemasse und gleichem Flüssigkeitsvolumen (sinkendes Verdünnungsverhältnis) wird mehr Flüssigkeit von der Maissilage gespeichert (siehe Abbildung 7-4). Die nichtgespeicherte Flüssigkeit wurde nur nach Versuchsende, wie in 6.2.2 beschrieben, durch ein Sieb abgetrennt. Wieviel Flüssigkeit gewonnen werden kann, hängt von verschiedenen Faktoren wie Abbaugrad, Porenvolumen, Wasserkapazität, der Permeabilität, dem Auspressdruck und der Art der Entwässerung ab. Bei der hier durchgeführten Methode nahm die Maissilage ca. das 1,7-fache der Ausgangs-oTS-Masse an Flüssigkeit auf. Somit war bei hohen Verdünnungsverhältnissen

ein deutlich größeres Flüssigkeitsvolumen abtrennbar als bei niedrigen Verdünnungsverhältnissen. Damit kann die CSB- und FOS-Konzentration in der Hydrolyseflüssigkeit nur zum Versuchsende als Bilanzierungsgröße herangezogen werden. Da die Maissilage aber bereits nach wenigen Stunden praktisch wassergesättigt vorliegt, kann die CSB- und FOS-Konzentration während des Versuches als Leitwert für die CSB- und FOS-Ausbeute angesehen werden.

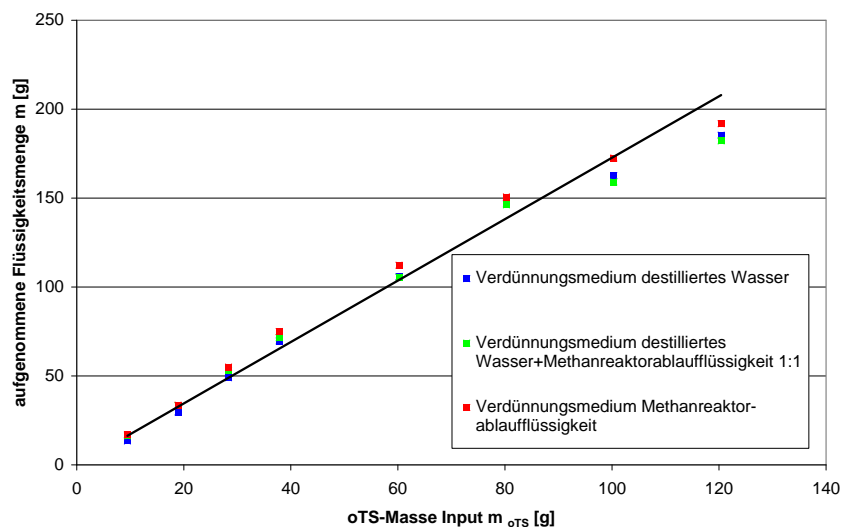


Abbildung 7-4: Verhältnis von oTS-Masse Input und aufgenommener Flüssigkeitsmenge  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

Wie in 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben, besitzt die Hydrolyse eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit, so dass innerhalb von 24 h die Reaktion aufgrund der hohen Säurekonzentration größtenteils zum Erliegen kommt.

Diese Beobachtungen können auch in diesen Versuchen nur bedingt bestätigt werden. In Abbildung 7-5 sind mehrere Effekte deutlich zu erkennen:

Bei hohen Verdünnungsverhältnissen ( $RV > 20 \text{ l/kg}_{oTS}$ ) stellt sich das Gleichgewicht innerhalb von 24 h ein. Danach ist keine relevante CSB-Konzentrationserhöhung festzustellen.

Bei niedrigen Verdünnungsverhältnissen ( $RV < 20 \text{ l/kg}_{oTS}$ ) steigt die CSB-Konzentration in der Versuchszeit weiter an. Bei den Versuchen mit destilliertem Wasser bzw. der Mischung aus destilliertem Wasser und Methanreaktorablaufflüssigkeit werden in den ersten 24 h ca. 80 % der maximalen CSB-Konzentration

erreicht, beim Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit sind es dagegen durchschnittlich 92 %.

Weiterhin steigen, mit sinkendem Verdünnungsverhältnis, die Unterschiede in der Maximalkonzentration der CSB-Konzentration der einzelnen Verdünnungsmedien an. Insbesondere die CSB-Konzentration bei dem Verdünnungsmedium Methanreaktorablauf ist geringer als die der beiden anderen Verdünnungsmedien. Eine Interpretation des Effektes erfolgt mit der Bilanzierung.

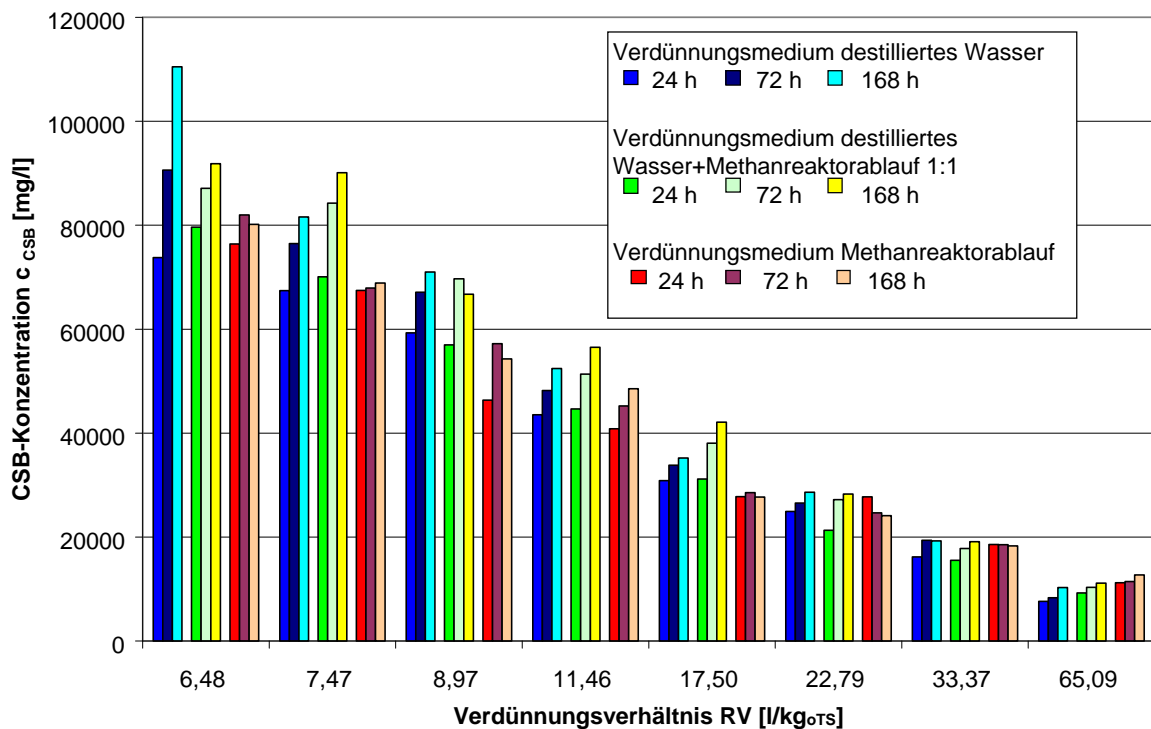


Abbildung 7-5: CSB-Konzentration bei verschiedenen Verdünnungsverhältnissen  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

Die Gesamttrockenmasse der Feststoffe konnte versuchsbedingt nur zu Beginn und zum Ende der Untersuchung bestimmt werden, so dass keine temporär unabhängige Bilanzierung, sondern nur eine Gesamtabbaubilanzierung erstellt werden kann.

Ein hydrolytischer Abbau bedeutet, dass wasserunlösliche Stoffe in die wasserlösliche Form überführt werden. Im Falle von Maissilage ist das Endprodukt der vollständigen Hydrolyse komplett in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst. Bei den Batchversuchen bildete sich, insbesondere bei niedrigen Verdünnungsverhältnissen, ein weißer Stärkeniederschlag, so dass keine



vollständige Hydrolyse erfolgte. Somit wird im Weiteren hier von einer Massenreduktion von Maissilage gesprochen, da ein Massenabbau eine vollständige Hydrolyse bedingen würde.

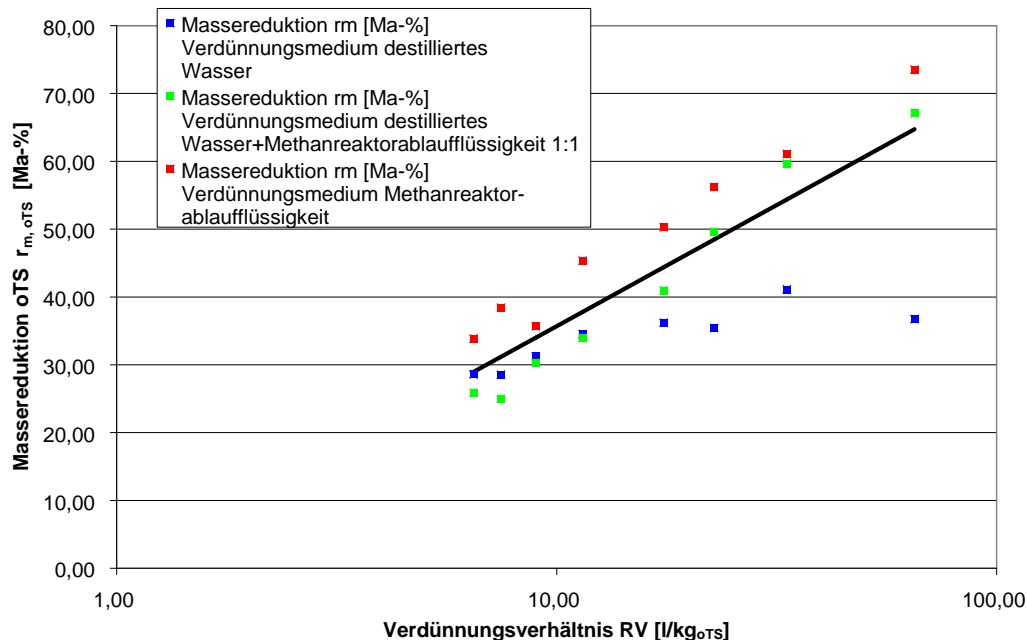


Abbildung 7-6: Massereduktion in Abhängigkeit zum Verdünnungsverhältnis  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

Wie in der teillogarithmischen Abbildung 7-6 erkennbar, ist die Massereduktion der Trockenmasse deutlich abhängig von dem Verdünnungsverhältnis und kann mit folgendem Zusammenhang beschrieben werden:

$$r_{m,oTS} = k_{\text{Verdünnung}} \cdot \ln(RV) \quad \text{Gleichung 7-3}$$

$r_{m,oTS}$	Massenreduktion oTS [Ma-%]
$k_{\text{Verdünnung}}$	Verdünnungskonstante [kg <sub>oTS</sub> /l]
RV	Verdünnungsverhältnis [l/kg <sub>oTS</sub> , Maissilage]

Die Verdünnungskonstante beträgt für Maissilage 15,5 kg/l.

Die Abhängigkeit der Verdünnungskonstante vom Verdünnungsmedium ist gering, aber eindeutig. Bei der Verwendung von Methanreaktorabflüssigkeit ist die Massereduktion, unabhängig vom Verdünnungsverhältnis, um ca. 10...15 % höher als bei der Verwendung der Mischflüssigkeit bzw. destilliertem Wasser.

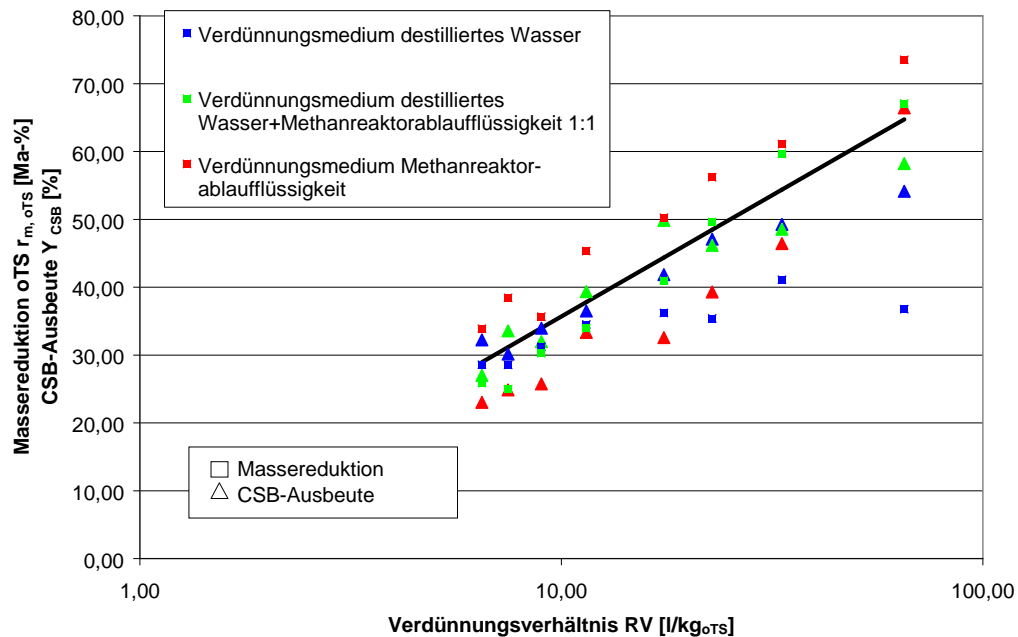


Abbildung 7-7: Massereduktion im Vergleich zur CSB-Ausbeute [mod. Werte nach Lu 2008-2]

Betrachtet man die Massebilanzierung im Vergleich zur CSB-Ausbeute, sollten sich (theoretisch) die gleichen Werte ergeben. Die Tendenz kann auch so bestätigt werden. Allerdings ergibt sich folgende Feststellung: die oTS-Massereduktion der Maissilage beim Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit liegt über der durchschnittlichen Massereduktion der drei Verdünnungsmedien. Die CSB-Ausbeute beim Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit liegt meist unter der durchschnittlichen CSB-Ausbeute der drei Verdünnungsmedien.

Die Umkehrung des Effektes kann mehrere Ursachen haben. Einerseits ist es möglich, dass die Feinstpartikel bzw. andere Inhaltsstoffe der Methanreaktorablaufflüssigkeit die gebildete Stärke durch Flockenbildung binden und somit die Partikelgröße „erhöhen“, was wiederum dazu führt, dass diese nicht mit der Probeflüssigkeit ausgetragen und analysiert werden. Dieser Effekt würde auch beschreiben, warum gerade die niedrigen Verdünnungsverhältnisse (mit hohem ungelöstem Stärkeanteil) eine höhere Abweichung aufweisen als die hohen Verdünnungsverhältnisse.

Andererseits ist es aber auch möglich, dass in den Versuchen trotz Durchmischung und geringem pH-Wert eine Methanbildung eingesetzt hat. Allerdings wird in der Literatur der pH-Bereich für die Methanbildung von 6,8...7,5

angegeben [Kapp 1984], welcher in den Batchversuchen generell unterschritten wurde. Eine einsetzende Biogasbildung hätte zur Folge, dass die CSB-Ausbeute geringer wird, da ein Teil davon bereits zu Biogas umgesetzt wurde. Dieser Effekt könnte auch erklären, warum die CSB-Ausbeute nach kurzer Zeit maximal ist und danach kaum noch steigt. Da der Unterschied aber gerade bei den niedrigen Verdünnungsverhältnissen, welche niedrige pH-Werte aufweisen, besonders hoch ist, deutet dies nicht auf eine Methanbildung hin.

Warum dieser Effekt auftritt, kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Vieles deutet auf eine Stärkebindung hin, eine Methanbildung kann aber nicht ausgeschlossen werden.

In Abbildung 7-8 sind die Zusammenhänge zwischen Massereduktion und max. CSB-Konzentration zusammenfassend teillogarithmisch dargestellt.

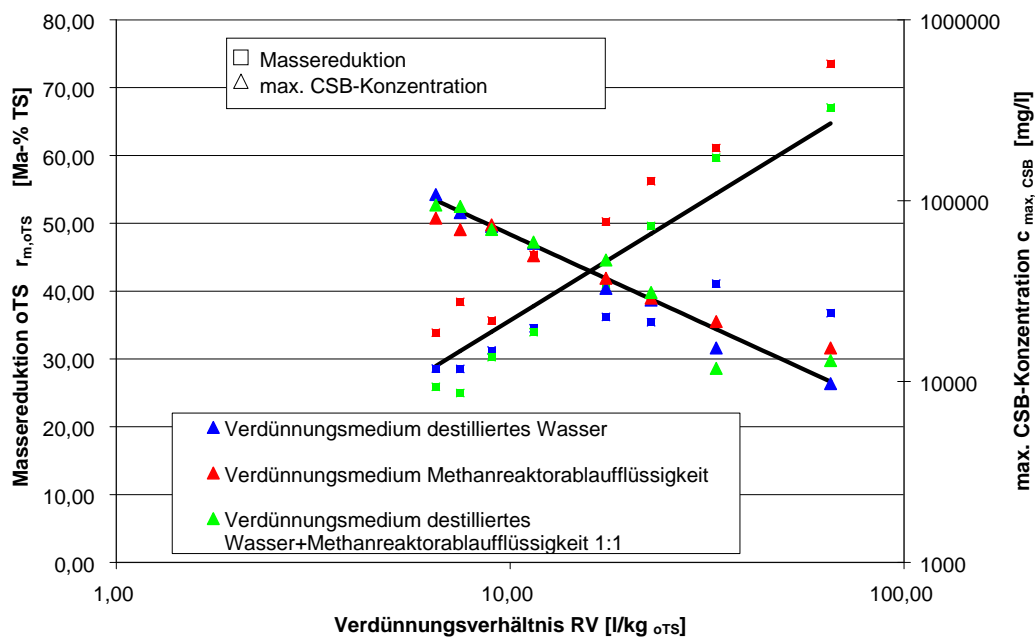


Abbildung 7-8: Zusammenfassende Darstellung Massereduktion und max. CSB-Konzentration  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

Es ergibt sich eine gegensätzliche Funktion in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis, d. h. mit sinkendem Verdünnungsverhältnis steigt die CSB-Konzentration (und somit die FOS-Konzentration) und die Massereduktion sinkt, was folgendermaßen interpretiert wird:

Im Hydrolyseprozess gibt es eine Produktinhibierung der enzymatischen Spaltung. Der genaue Hemmmechanismus konnte nicht untersucht werden, da mikrobiologische Untersuchungen am Lehrstuhl Abfallwirtschaft nicht durchgeführt werden können und eine detaillierte Untersuchung des Hemmmechanismus ein eigenes Forschungsfeld ist.

Eine allosterische, teilreversible Hemmung der Enzyme ist aber sehr wahrscheinlich, da bei einer späteren Verdünnung der Flüssigkeit der Hydrolyseprozess wieder einsetzte. Ein Beispiel für diesen Mechanismus ist die Hemmung der Cellulose 1,4- $\beta$ -Cellobiosidase bei der Exohydrolyse von 1,4- $\beta$ -D-glucosidischen Bindungen der Cellulose unter Bildung von Cellobiose [Belitz, Grosch 1992]. Diese Art der allosterischen Hemmung wird auch Feedback-Hemmung bzw. negative Rückkopplung genannt und ist eine der am weitesten verbreiteten Mechanismen zur Stoffwechselkontrolle [Campbell, Reece 2003]. In Abbildung 7-9 ist ein Beispiel für die Wirkungsweise der Feedback-Hemmung dargestellt.

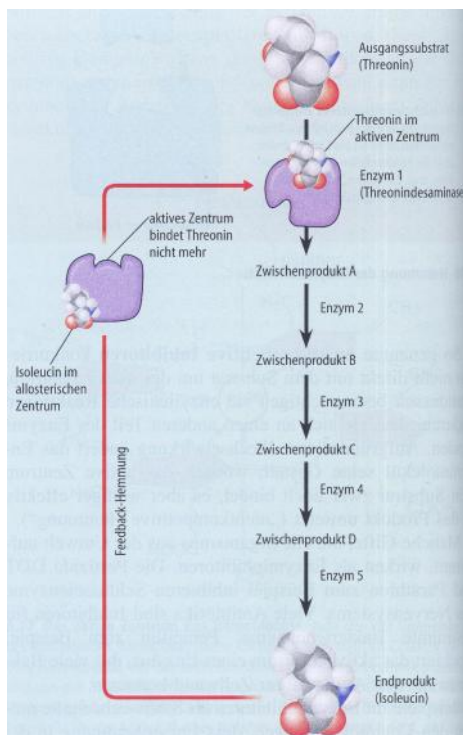


Abbildung 7-9: Beispiel für eine Feedback-Hemmung (Isoleucinsynthese) [Campbell, Reece 2003]

Als Inhibierungsstoffe kommen dabei alle Hydrolyseprodukte wie flüchtige organische Säuren (FOS), Alkohole oder diverse Monomere in Betracht, aber auch der pH-Wert als solches kann einen Einfluss auf die Hydrolyse besitzen.

In der Literatur wird dabei sowohl die Meinung vertreten, dass allein der pH-Wert bzw. die FOS-Konzentration ausschlaggebend für die Hemmung der Hydrolyse ist. Aufgrund von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Versuchsaufbauten wurden dabei unterschiedliche Ergebnisse erzielt.

Für Bioabfall wurde im pH-Bereich von 5...7 und der FOS-Konzentration von 3...30 g/l die Hemmung allein auf den pH-Wert zurückgeführt. Allerdings wurde im Bereich von niedrigen pH-Werten auch ein Einflussterm der FOS-Konzentration festgestellt, welcher aber vernachlässigt wurde. [Veeken et al. 2000] Auch das ADM 1 Modell berücksichtigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse [Batstone et al. 2002]. Es gibt jedoch auch Autoren, die den direkten Einfluss der Säurekonzentration auf die Hydrolyse untersucht haben. So wirkt sich eine Essigsäure-Konzentration von 1.000 mg/l hemmend auf die Hydrolyse von Proteinen aus [Gonzales et al. 2005]. Bei Bioabfall wurde auch ein Verhältnis zwischen Abbaugrad und FOS-Konzentration aufgestellt [Zou et al. 2003]. Der Einfluss von pH-Wert und FOS-Konzentration von kohlenhydratreichen Substraten wird von He et al. in einem Drei-Phasen-Diagramm dargestellt. Darin wird deutlich, dass sowohl der pH-Wert als auch die FOS-Konzentration einen Einfluss auf die Hemmung der Hydrolyse haben. [He et al. 2006]

Aus der Literatur kann somit keine eindeutige Schlussfolgerung zum Hemmmechanismus der Hydrolyse gezogen werden.

Auch in den Batchversuchen ist der Einfluss der beiden Inhibierungsgrößen nachweisbar.

Die Entwicklung der pH-Werte in den Batchversuchen ist im Anhang dargestellt. Die End-pH-Werte sind in Abbildung 7-10 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass der pH-Wert mit steigendem Anteil Methanreaktorablaufflüssigkeit etwas ansteigt. Im Bereich geringer Verdünnungsverhältnisse ( $RV < 20 \text{ l/kg}_{\text{OTS}}$ ) liegt der pH-Wert nahezu gleich bei 3,7...4,7. Lediglich bei höheren Verdünnungsverhältnissen steigt dieser etwas an.

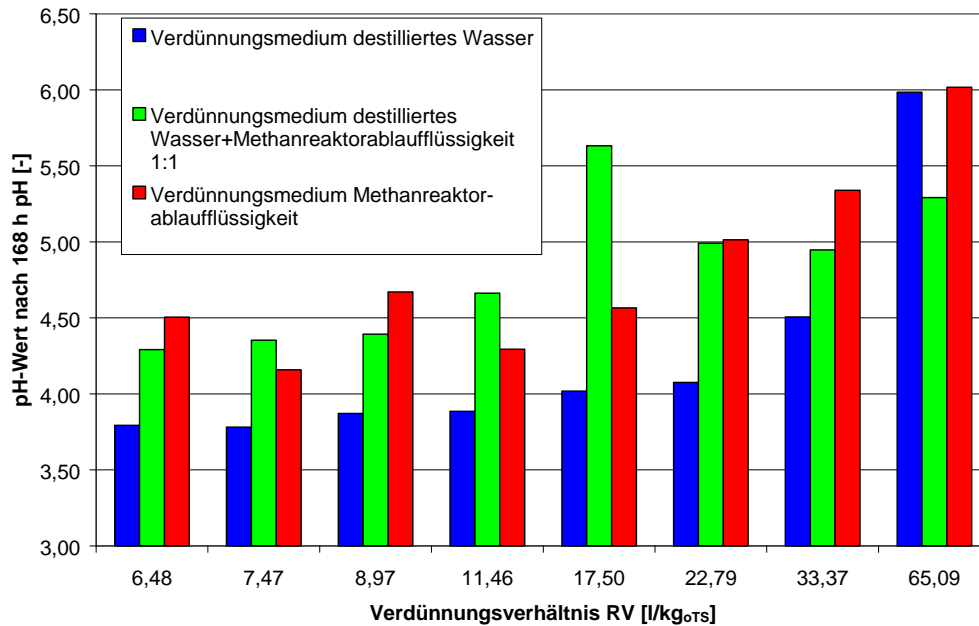


Abbildung 7-10: End-pH-Wert der Batchversuche [ Werte nach Lu 2008-2]

Gemäß Gleichung 7-3 steigt der Abbaugrad mit steigendem Verdünnungsverhältnis logarithmisch an. Gerade im Bereich geringer Verdünnungsverhältnisse ist daher die Anstiegsänderung besonders hoch. Da in diesem Bereich allerdings keine oder nur geringe pH-Wert-Änderungen innerhalb der unterschiedlichen Verdünnungsverhältnisse vorliegen, wird der Einfluss auf die Massereduktion und die CSB-End-Konzentration als gering angesehen.

Betrachtet man allerdings die Unterschiede der Massereduktion der einzelnen Verdünnungsmedien so wird deutlich, dass die höheren pH-Werte in den Versuchen mit dem Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit auch höhere Gesamtmassereduktionen bedingen. Daher ist der Einfluss des pH-Wertes zwar gering, aber nicht vollständig vernachlässigbar.

Der pH-Wert als solches hat zwar einen geringen Einfluss auf die Massereduktion und die CSB-End-Konzentration, er kann aber die Hydrolyse- geschwindigkeit beeinflussen. Enzymatische Vorgänge sind, wie bereits in 3.5.2.4 beschrieben, pH-Wert abhängig. Bei dem Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit ist der pH-Wert in den ersten Versuchstagen sehr hoch und sinkt erst innerhalb des Versuches ab (siehe Anhang). Die CSB-Ausbeute ist aber bereits nach kurzer Zeit nahezu vollständig abgeschlossen. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Hydrolyse höher als die der Acidogenese, die durch die Säurebildung den pH-Wert reduziert. Der pH-Wert der

Versuche mit destilliertem Wasser hingegen ist aufgrund der geringen Pufferwirkung bereits nach 24 h durch die sich aus der Silage lösenden organischen Säuren auf einen pH-Wert von  $<4$  abgesunken und verhardt dort auch. Durch einen nichtoptimalen pH-Wert wird die Enzymreaktion nur verlangsamt, aber nicht vollständig inhibiert. Dieser Effekt erklärt die teilweise hohen Anstiege der End-CSB-Konzentration bei Verdünnungsverhältnissen unter 20 l/kg<sub>oTS</sub>. In diesem Bereich sind die pH-Werte sehr gering, so dass die optimale Enzymaktivität offensichtlich nicht erreicht wird und somit die Einstellung des Gleichgewichtes von CSB in der Flüssigkeit zu Gesamt-CSB deutlich mehr Zeit beansprucht als bei höheren pH-Werten.

Warum bei den Versuchen mit einem sehr geringen Verdünnungsverhältnis der pH-Wert zum Versuchsende ansteigt, kann dadurch interpretiert werden, dass es durch das tägliche Öffnen zu einem aeroben Umsatz bzw. einem Ausdunsten der Säuren kam, was sich gerade bei niedrigen Konzentrationen und geringer pH-Pufferwirkung, wie sie bei destilliertem Wasser vorhanden ist, stärker auswirkt. Ein Langzeitversuch ohne Öffnen des Reaktionsgefäßes bestätigte diese Vermutung.

Die Inhibierung der Hydrolyse von Maissilage im Batchversuch wird somit durch die FOS-Konzentration maßgeblich beeinflusst. Insbesondere der Zusammenhang aus steigender Massereduktion bei gleichzeitig sinkender FOS-Konzentration macht diese Abhängigkeit deutlich (Abbildung 7-11).

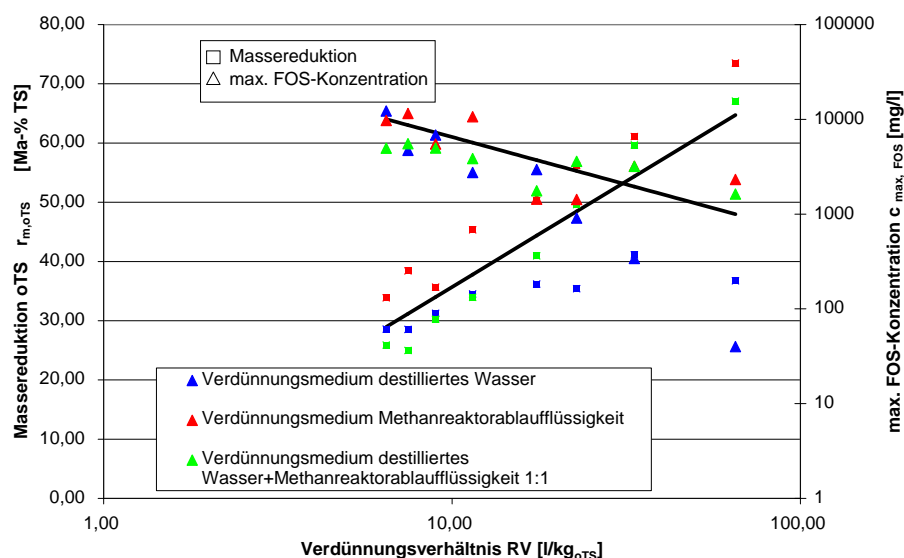


Abbildung 7-11: Zusammenfassende Darstellung Massereduktion und max. FOS-Konzentration [mod. Werte nach Lu 2008-2]

Da mit steigender FOS-Konzentration auch der pH-Wert absinkt, ist die Inhibierung nicht eindeutig nachweisbar. Allerdings liegt aufgrund der Literatur und des eindeutigen Zusammenhangs der Schluss nahe, dass die Inhibierung maßgeblich durch die hohe Säurekonzentration bedingt wird. Einen geringeren Einfluss hat auch der pH-Wert, so dass der These von He et al. gefolgt werden kann, dass die Inhibierung sowohl vom pH-Wert als auch von der FOS-Konzentration beeinflusst wird.

Die Inhibierung der Hydrolyse ist unabhängig vom Salzgehalt (zumindest im Bereich von 0...10  $\mu\text{S/cm}$ ). Der Salzgehalt in den verschiedenen Verdünnungsflüssigkeiten hatte keinen oder nur geringen Einfluss auf die Hydrolyse (siehe Anhang).

Mit den Salzen lösen sich pH-Wert-puffernde Substanzen in der Flüssigkeit. Der geringe Salzgehalt bedingt somit auch einen geringen pH-Puffer, so dass die pH-Werte relativ stark absinken.

Wichtig bei der weiteren Betrachtung der Hydrolyse ist hier ebenfalls die Art der Hydrolyseprodukte. Bezogen auf die CSB-Konzentration in der Flüssigkeit werden nur ca. 10 % des CSB-Gehaltes durch FOS repräsentiert. Alle anderen Bestandteile sind Monomere, Alkohole und sonstige organische Stoffe. Insbesondere bei der hier verwendeten Maissilage wird auch ein großer Anteil Milchsäure im Hydrolysat vorhanden sein, da die Silage milchsauer vergoren war. Die Milchsäure wird insbesondere zu Beginn der Hydrolyse ausgewaschen. Die Betrachtung der Gesamtausbeute kann daher nicht nur auf den FOS-Gehalt, sondern muss vielmehr auf die Gesamt-CSB-Ausbeute bezogen werden.

Zur Untersuchung, ob es sich um eine reversible oder irreversible Inhibierung handelt, wurden weitere Batchversuche durchgeführt. Dazu wurde die Flüssigkeit, so weit es händisch möglich, war aller 48 h von den Feststoffen getrennt und verworfen. Die Feststoffe wurden anschließend mit neuer Flüssigkeit versetzt und erneut hydrolysiert.

In Abbildung 7-12 wird dabei deutlich, dass die Massereduktion deutlich höher ist als bei den vorangegangenen Untersuchungen. Damit ist erwiesen, dass es sich um eine teilreversible Inhibierung handelt, so dass die Hydrolyse nach der



Erneuerung der Flüssigkeit weitergeführt werden kann. Weiterhin ist ersichtlich, dass beide Versuche aber nicht die gleiche Endausbeute erreichen, sondern dass die Maissilage mit dem niedrigeren Verdünnungsverhältnis schlechter hydrolysiert wird.

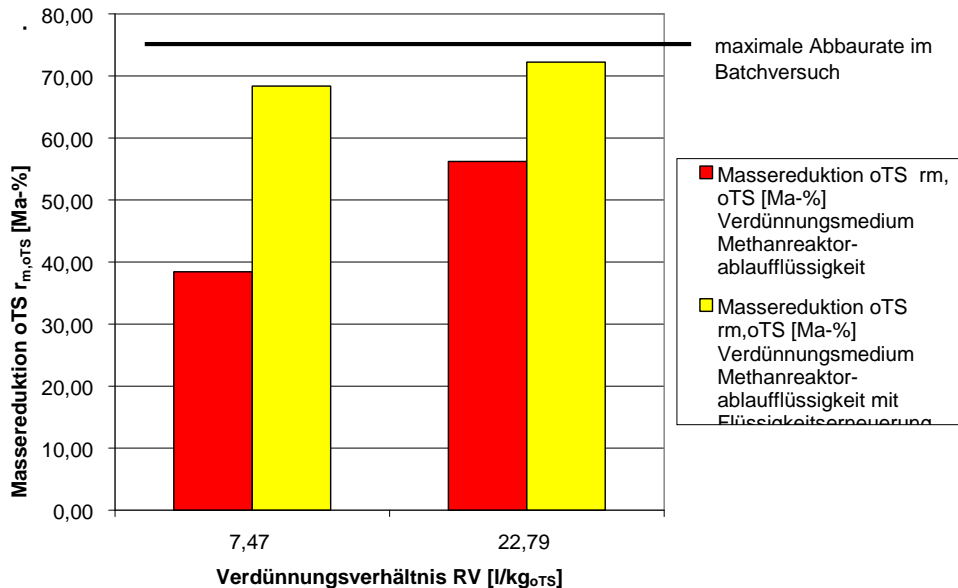


Abbildung 7-12: Massereduktion bei Flüssigkeitserneuerung [mod. Werte nach Lu 2008-2]

### 7.1.3 Ableitung von Schlussfolgerungen für den kontinuierlichen Betrieb

Aus den Batchversuchen kann folgende Tatsache abgeleitet werden: Der Abbaugrad und somit die CSB-Ausbeute ist in der Hydrolyse deutlich vom Verdünnungsverhältnis abhängig. Somit muss im kontinuierlichen Betrieb auf eine möglichst geringe Konzentration an organischer Substanz im Hydrolysat geachtet werden. Durch eine Erneuerung der Flüssigkeit, wie sie in den kontinuierlichen Versuchen auch stetig vollzogen wurde, ist ein Absenken der Konzentration an Hydrolyseprodukten im Hydrolysat möglich. Mit unterschiedlichen Masseströmen bei der Flüssigkeitserneuerung kann die Konzentration an organischer Substanz im Hydrolysat beeinflusst werden. Daher sind hier unterschiedliche Versuchsansätze nötig.

Die in 3.5.4 beschriebenen Hypothesen II und III konnten durch die Batchversuche bestätigt werden. Eine allosterische Hemmung der enzymatischen Aktivität durch die Hydrolyseprodukte konnte nachgewiesen werden (Hypothese II). Dass durch das Austauschen der Flüssigkeit Bakterienmasse und Enzyme mit abgeführt werden und somit neu nachproduziert werden müssen, konnte so zwar nicht gezeigt werden, allerdings waren aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Versuche ohne bzw. mit aktiver Biomasse deutliche Unterschiede erkennbar.

## **7.2 Einfluss des Rücklaufverhältnisses bei den Pseudo-kontinuierlichen-Parallelversuchen**

### **7.2.1 Versuchsbeobachtung**

Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss des Rücklaufverhältnisses an Methanreaktorablaufflüssigkeit auf die Hydrolyse zu untersuchen. Dazu wurden täglich Flüssigproben gezogen. Das Rücklaufverhältnis ist, wie in 6.2.3 beschrieben, das Verhältnis zwischen dem Rücklaufvolumenstrom von Methanreaktorablaufflüssigkeit und der eingesetzten oTS-Masse an Maissilage. Zu beobachten war, dass sich die Farbe der Proben veränderte. Zu Beginn war die Hydrolyseflüssigkeit hell-gelblich und wurde dann immer dunkler, bis bei Versuchsende die Farbe in dunkelgrün-braun war. Eine Abstrahierung der Hydrolyseflüssigkeitsinhaltsstoffe auf die Farbe gelang nicht, da die Farbschattierungen auch von anderen Flüssigkeitsparametern abhingen.

Die Feststoffe wurden, wie in 6.2.3 beschrieben, aller 6 Tage entnommen, verwogen und beprobt. Dadurch konnte auch ein visuelles Bild vom Hydrolysefeststoff gemacht werden. Generell wurde bereits nach 6 Tagen ein gewisser Strukturverlust festgestellt. Allerdings waren teilweise auch nach 18 Versuchstagen noch in den Maiskörnern Stärkeanhaftungen und Einschlüsse feststellbar. Bei hohen Abbauraten kam es zu einer Verflüssigung der Feststoffe, so dass der Hydrolyserest als Schlamm vorlag, der kaum noch strukturelle Elemente enthielt. Bei diesem Endprodukt war auch die Durchlässigkeit an Flüssigkeit stark reduziert.

Die Perkulationszeit konnte nicht exakt bestimmt werden, da ständig Flüssigkeit in geringen Mengen nachtropfte. Die Durchströmung reduzierte sich aber im Versuchsverlauf auf ca. 1/10. (Die Perkulationszeit zu Versuchsbeginn lag bei ca. 1...1,5 min. Bei Materialien mit hohen Abbaugraden war die Perkolation nach ca. 10...12 min weitestgehend abgeschlossen.)

Parallel zur Hydrolyse wurde die Methanisierung betrieben. Im Mittel wurden dabei  $350 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  produziert. Da die Methanisierung allerdings für die Untersuchungen nur als Reinigung für das organisch belastetes Hydrolysat angesehen wurde, wird auf die Methanisierung nicht näher eingegangen.

Der Salzgehalt des Hydrolysates ist über die gesamte Versuchsdauer gleich geblieben, so dass diese Auswirkung hier nicht näher betrachtet wird (siehe Anhang).

### 7.2.2 Versuchsergebnisse und Auswertung

Wie in 6.3.5 erläutert, beträgt der CSB-Gehalt der Maissilage 1180 g/kg<sub>TS</sub>. Da aber die meisten organischen Stoffe anaerob nicht vollständig abbaubar sind und das Hydrolysegas nicht genutzt wird, sind die CSB-Ausbeuten des Hydrolysates immer etwas geringer.

In Abbildung 7-13 ist die CSB-Ausbeute in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis dargestellt:

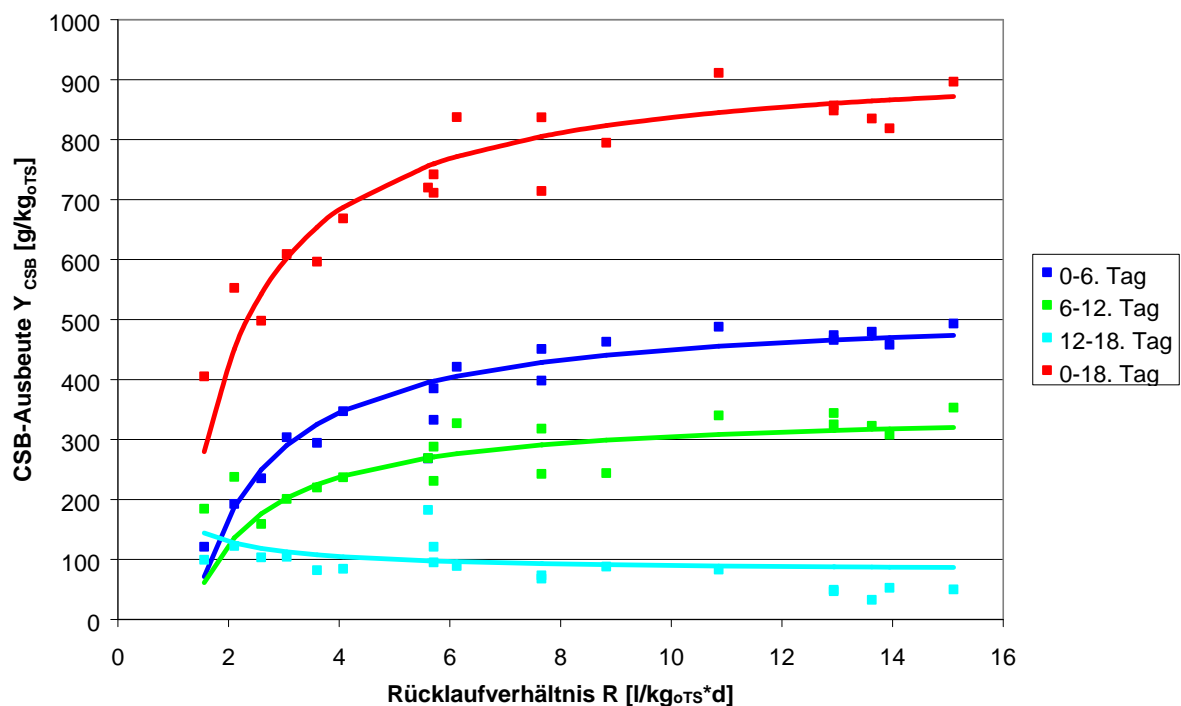


Abbildung 7-13 Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom Rücklaufverhältnis

Aus dieser Abbildung ist eine deutliche Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom Rücklaufverhältnis zu erkennen. Ähnlich wie bei den Batchversuchen ist auch hier eine deutlich höhere CSB-Ausbeute bei höheren Flüssigkeitsmengen zu verzeichnen. Weiterhin wird deutlich, dass der Großteil der organischen Substanz (50...60 %) in den ersten 6 Tagen hydrolysiert und mit der Flüssigkeit

ausgetragen wird. Mit zunehmender Versuchszeit gleichen sich die CSB-Ausbeuten in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis an, so dass in der Periode 12-18. Versuchstag keine signifikanten Unterschiede in den CSB-Ausbeuten erkennbar sind.

Für die Ausbeute an CSB ergibt sich die empirische Funktion in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses:

$$Y_{\text{CSB}} = Y_{\text{CSB,max}}(t) - \frac{k_{\text{Ausbeute,CSB}}}{R} \quad \text{Gleichung 7-4}$$

$Y_{\text{CSB}}$	CSB-Ausbeute [g/kg <sub>oTS</sub> ]
$Y_{\text{CSB,max}}(t)$	maximal mögliche CSB-Ausbeute im Zeitraum t [g/kg <sub>oTS</sub> ]
$K_{\text{Ausbeute,CSB}}$	Ausbeute-Konstante (CSB-bezogen) [g <sub>CSB</sub> * l / (d * (kg <sub>oTS</sub> ) <sup>2</sup> )]
R	Rücklaufverhältnis [l/kg <sub>oTS</sub> * d]

In Tabelle 7-1 sind die empirisch ermittelten Werte für Maissilage tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 7-1 empirisch ermittelte Reaktionswerte für die Hydrolyse von Maissilage

Versuchsperiode	$Y_{\text{CSB, max}}(t)$ [g/kg <sub>oTS</sub> ]	$K_{\text{Ausbeute, CSB}}$ [g <sub>CSB</sub> * l / (d * (kg <sub>oTS</sub> ) <sup>2</sup> )]
<b>0-6. Tag</b>	520	700
<b>6-12. Tag</b>	350	450
<b>12-18. Tag</b>	70	-100
<b>0-18. Tag</b>	940	1050

Im Hydrolysat werden drei Arten von Reaktionsprodukten gelöst bzw. suspendiert: die in der reinen Hydrolyse gebildeten Monomere (z. B. Zucker) bzw. ungelöste, feinsuspendierte organische Feststoffe (z. B. Stärke, Hydrolysebruchstücke), in der Hydrolyse gebildete und in der anschließenden Acidogenese versäuerte Substanzen (FOS) und hydrolysierte, nicht FOS-versäuerte Substanzen (z. B. Milchsäure, Alkohole).

Bei der Bestimmung der oTS-Ausbeute durch das Hydrolysat wird dabei die erste Stoffgruppe erfasst.

Es ist zu beobachten, dass, sowohl zu Versuchsbeginn und auch bei der versuchsbedingten Entnahme und Wiedereinbringung nach jeweils 6 Tagen, der oTS-Gehalt im Hydrolysat ansteigt und danach wieder sinkt.

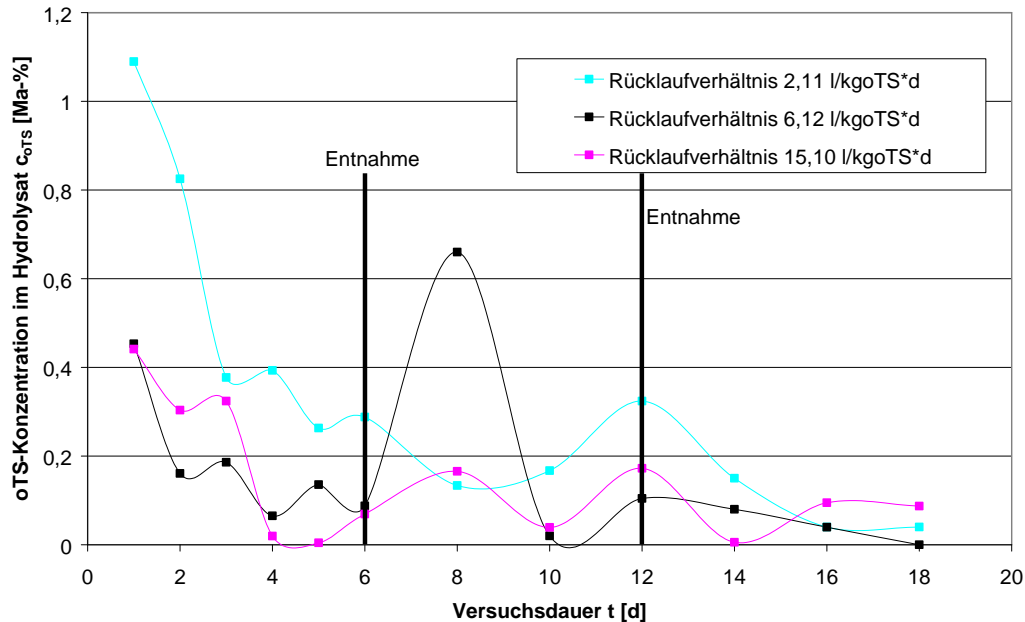


Abbildung 7-14: oTS-Konzentration im Hydrolysat bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen

Durch die enzymatische Hydrolyse im eigentlichen Sinne erfolgt eine Depolymerisierung der langkettigen Kohlenwasserstoffe. Die daraus gebildeten Monomere sind teilweise wasserlöslich, teilweise liegen sie aber auch als suspendierte Feinstpartikel im Hydrolysat vor. Durch die Perkolation werden diese Partikel wieder über dem Substratfestbett versprüht, welches als Tiefenfilter wirkt. Bei einer Änderung des Festbettes (z. B. bei Entnahme und Wiederbefüllung) wird das Fluidverhalten des Feststoffbettes gestört und es ist eine verstärkte Auswaschung anhaftender Feststoffe zu verzeichnen. Diese Störung war versuchsbedingt, konnte aber nicht ohne eine Dateneinbuße verändert werden.

In Abbildung 7-15 wird deutlich, dass der Austrag an oTS mit der Flüssigkeit sehr stark vom Rücklaufverhältnis und somit von der theoretischen Verweilzeit der Flüssigkeit (siehe Abbildung A 10 im Anhang) in der Hydrolyse abhängt. Bei einer geringen mittleren hydraulischen Verweilzeit in der Hydrolyse (im Minimum 6 h) wird ein hoher Anteil der Feststoffe unversäuert ausgetragen. Bei hohen hydraulischen Verweilzeiten (bis zu 2,5 d) ist der oTS-Austrag dagegen deutlich geringer.

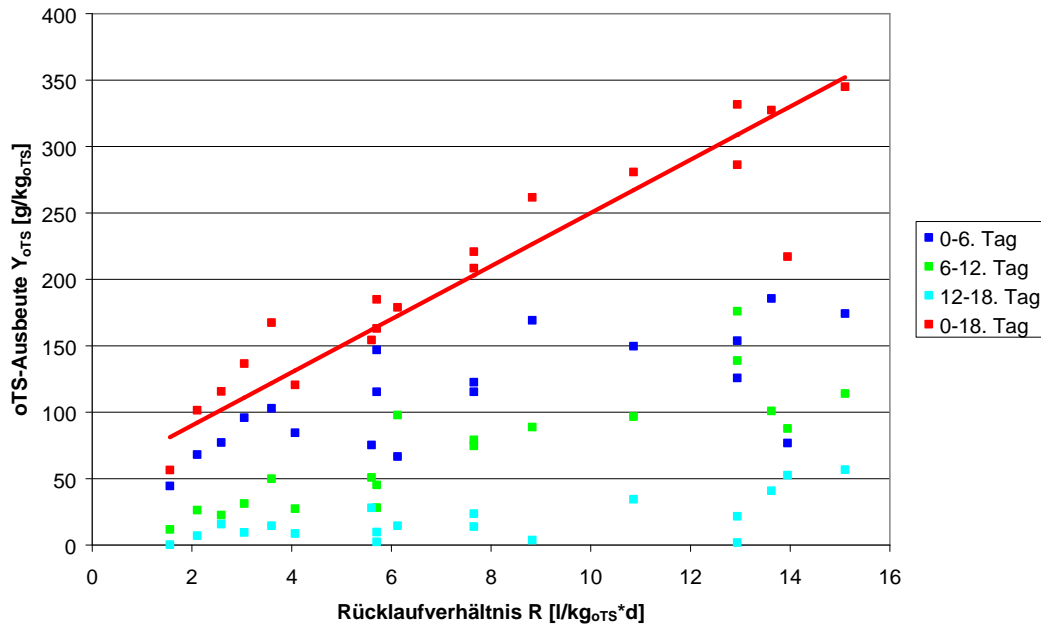


Abbildung 7-15: oTS-Ausbeute in Abhängigkeit zum Rücklaufverhältnis

Der annähernd lineare Zusammenhang des Gesamtaustrags an oTS im Hydrolysat in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis ist durch die biologischen Vorgänge der Hydrolyse nicht abschließend erklärbar. Im Gegensatz zu den Batchversuchen ist hier aber auch die kontinuierliche Zu- und Abfuhr von Flüssigkeit aus dem Hydrolysesystem zu beachten. Dadurch ergibt sich ein hydraulischer Einfluss über die mittlere theoretische Verweilzeit auf den oTS-Austrag im Hydrolysat. Der Austrag an oTS hängt einerseits von der Rücklaufmenge und somit von der Austragsmenge an Hydrolysat aus der Hydrolyse ab. Er ist andererseits abhängig von der Austragsgeschwindigkeit, welche wiederum vom Rücklaufverhältnis abhängig ist und natürlich auch von der oTS-Konzentration.

Wenn der Versuch angefahren wird, wird zunächst die Maissilage wassergesättigt. Durch das im System befindliche Hydrolysat ist dies auch ohne hydraulische Probleme möglich. Dadurch sinkt aber der Füllstand an Hydrolysat im Probenahmebehälter (3), so dass zunächst kein Hydrolysat in den Zwischenspeicher Hydrolysat (5) abfließt. Erst nachdem durch den Rücklauf diese Flüssigkeitsmenge ausgeglichen ist, erfolgt ein Überlauf in den Zwischenspeicher. In Abbildung A11 im Anhang ist die Zeit dargestellt, nach der durchschnittlich der erste Überlauf in den Zwischenspeicher erfolgte. Dabei wird deutlich, dass bei geringen Rücklaufverhältnissen erst nach 24 h ein Austrag an

Hydrolysat erfolgt, während bei hohen Rücklaufverhältnissen bereits nach weniger als 6 h das erste Hydrolysat aus dem Hydrolysekreislauf ausgetragen wird.

Da die Versuche alle mit Methanreaktorablaufflüssigkeit durchgeführt werden, bilden sich wahrscheinlich auch die in 7.1.2 beschriebenen Flocken aus suspendiertem oTS und der Methanreaktorablaufflüssigkeit. Da diese Flocken aufgrund der Größe und des Filterverhaltens des Festbettes schlechter aus dem Hydrolysesystem ausgetragen werden, ist insbesondere der Austrag an oTS bei niedrigen Verdünnungsverhältnissen gering. Dieser Effekt wird aber durch die Entnahme der Feststoffe nach 6 und 12 Tagen gestört, so dass er sich relativiert. Dadurch ist hier keine potentielle, sondern eine nahezu lineare Abhängigkeit zu beobachten.

Neben dem unversäuerten Material wird aber auch FOS-versäuertes Material ausgetragen. Dieses wird durch die Messung des FOS-Gehaltes bestimmt. In Abbildung 7-16 ist der Austrag an FOS dargestellt:

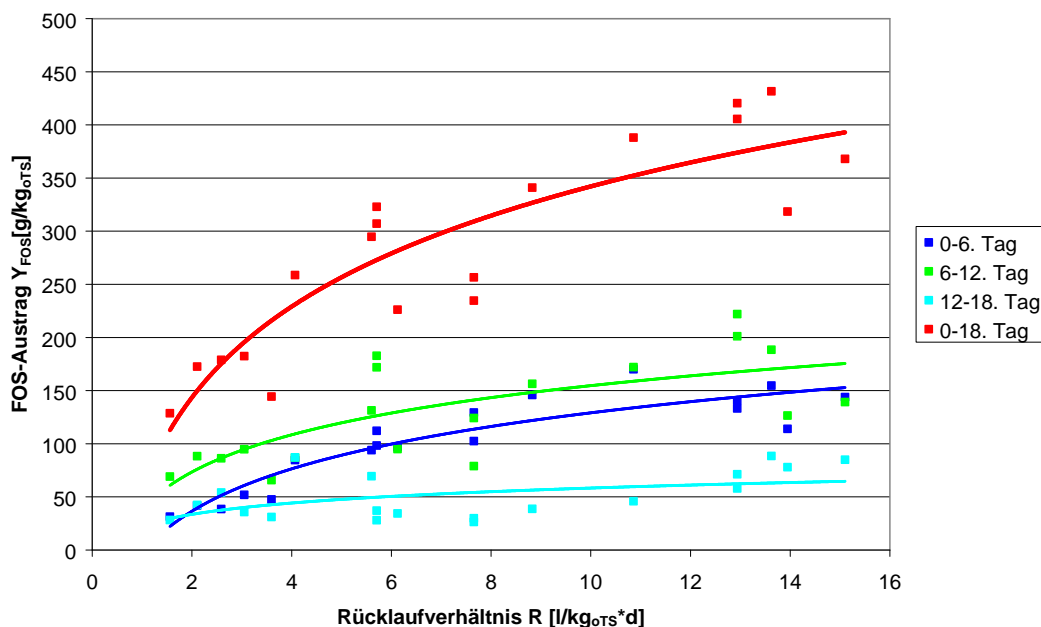


Abbildung 7-16: Abhängigkeit des FOS-Austrags vom Rücklaufverhältnis

Es ist deutlich zu erkennen, dass die FOS-Konzentrationen in der zweiten Versuchsperiode ihr Maximum erreichen. Für die FOS-Ausbeute ist eine



logarithmische Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis erkennbar. Während bei geringen Rücklaufverhältnissen der FOS-Austrag in allen drei Perioden nur wenig abhängig vom Rücklaufverhältnis ist, steigt er bei Rücklaufverhältnissen über  $5 \text{ l/kg}_{\text{oTS}} \cdot \text{d}$  deutlich und stetig an. Der FOS-Austrag ist, genau wie der CSB-Austrag, in der dritten Versuchsperiode nahezu unabhängig vom Rücklaufverhältnis.

Die Säuren, welche über den FOS dargestellt werden, werden von den fermentativen Bakterien in der Acidogenese gebildet. In der Gesamtbetrachtung des Austrages an oTS und FOS im Hydrolysat ist erkennbar, dass trotz längerer Verweilzeit im Hydrolysereaktor die Feinstpartikel nicht vollständig versäuert werden. Das kann zwei Gründe haben.

Einerseits werden die acidogene Bakterien durch zu hohe Säurekonzentrationen im Hydrolysat gehemmt. Diese Hemmung kann eine ähnliche Größenordnung wie die Reduktion der Verweilzeit besitzen, so dass sich beide Effekte nahezu aufheben. Die Erkenntnisse aus den Batchversuchen bestätigen diese Theorie, da dort die Endausbeute bei niedrigen pH-Werten langsamer stieg als bei hohen. Andererseits ist auch das aus den Batchversuchen bekannte Gleichgewicht zwischen oTS und FOS für den Effekt verantwortlich, so dass trotz längerer Verweilzeit die Bakterien nicht mehr oTS versäuern können.

Sehr wahrscheinlich liegt eine Kombination aus beiden Effekten vor, so dass bei niedrigen Rücklaufverhältnissen die oTS- und FOS-Ausbeute deutlich reduziert wird.

Neben dem CSB-Gehalt und der daraus berechneten CSB-Ausbeute wurde auch die oTS-Reduktion der Feststoffe ermittelt. Aus dem CSB-Gehalt der Maissilage wurde der Gesamtabbaugrad der Feststoffe auf CSB-bezogen berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 7-17 dargestellt.

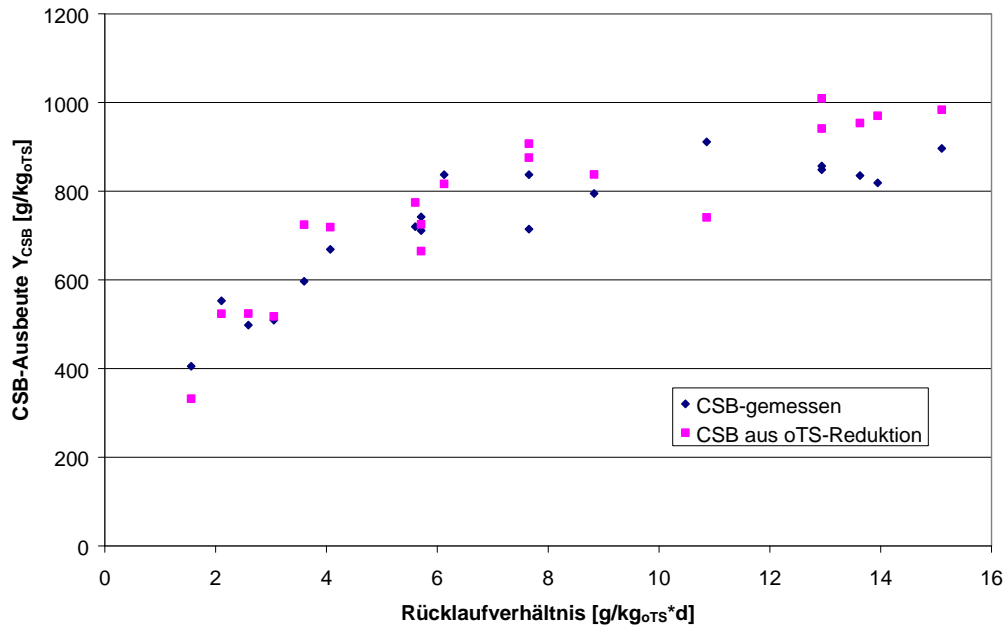


Abbildung 7-17: Vergleich CSB-Austrag gemessen und über oTS-Reduktion gemessen

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der aus der gemessenen CSB-Ausbeute (berechnet aus der gemessenen CSB-Konzentration im Hydrolysat und der Rücklaufmenge) und der über die oTS-Reduktion der Feststoffe ermittelten CSB-Ausbeute erkennbar. Lediglich bei sehr hohen Rücklaufverhältnissen ist der CSB-Austrag über die oTS-Feststoffreduktion etwas höher als der über die CSB-Hydrolysatkonzentration bestimmte.

Die kann zwei Gründe haben. Einerseits ist bei hohen Rücklaufverhältnissen ein Einfluss von Fehlern bei der CSB-Bestimmung deutlich höher als bei niedrigen Rücklaufverhältnissen. Dieser Effekt wird dadurch bedingt, dass immer die Differenz zwischen der CSB-Konzentration im Hydrolysat und der in der Methanreaktorablaufflüssigkeit als Austragskonzentration bestimmt wird. Da bei hohen Rücklaufverhältnissen die Hydrolysatkonzentration niedriger als bei hohen Rücklaufverhältnissen ist, wirken sich hier messtechnisch bedingte Fehlertoleranzen deutlich stärker aus. Andererseits ist der pH-Wert des Hydrolysates bei hohen Rücklaufverhältnissen höher als bei niedrigen. Daher wird eine Methanbildung in der Hydrolyse begünstigt, die wiederum die CSB-Ausbeute reduzieren würde. Dieser Effekt wird in 7.4.2 näher beschrieben.

In der Gesamtbetrachtung aller Messergebnisse für die Hydrolyseflüssigkeit wird in Abbildung A 12 im Anhang aus der FOS- und oTS-Ausbeute eine recherche

CSB-Ausbeute berechnet (siehe 6.3.5), welche dann summiert wird. Es wird deutlich, dass sich diese von der Gesamt-CSB-Ausbeute, welche gemessen wurde, (Abbildung 7-13) von der aus FOS- und oTS-Ausbeute berechneten unterscheidet. In Abbildung 7-18 ist die prozentuale Ausbeute-Differenz zwischen der berechneten (aus FOS- und oTS-Ausbeute) und der gemessenen CSB-Ausbeute auf der Basis der gemessenen CSB-Ausbeute dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die prozentuale Differenz bei geringeren Rücklaufverhältnissen deutlich höher ist als bei hohen Rücklaufverhältnissen.

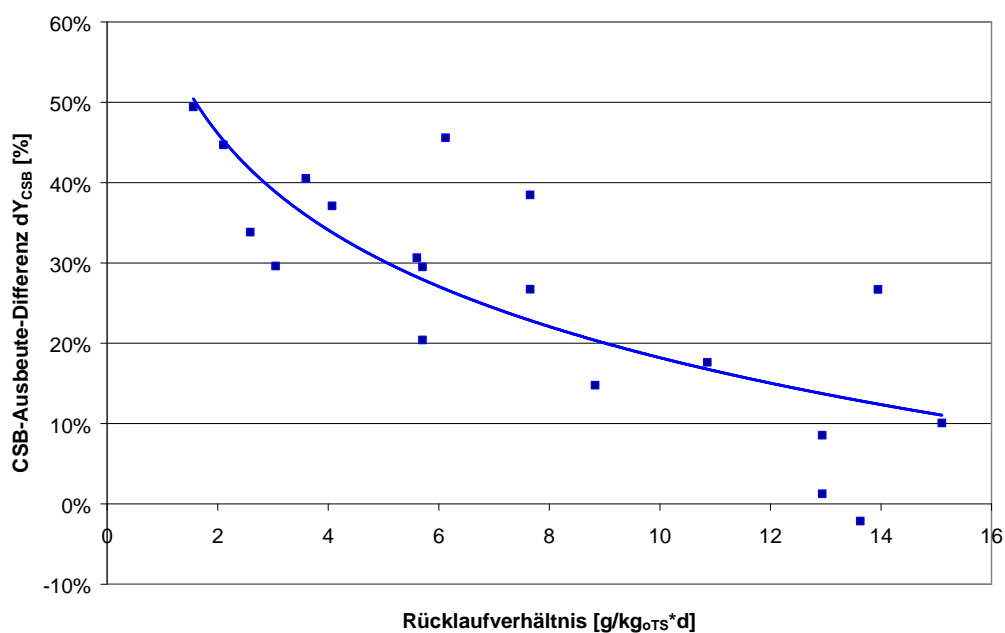


Abbildung 7-18: Differenz der CSB-Ausbeute aus berechneter und gemessener CSB-Ausbeute

Zur Interpretation der Daten ist der pH-Wert-Verlauf bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen relevant. Wie in Abbildung 7-19 beispielhaft dargestellt, sind auch die pH-Wert-Verlaufskurven für hohe und niedrige Rücklaufverhältnisse unterschiedlich.

Während bei niedrigen Rücklaufverhältnissen der pH-Wert bis zum 5. Tag gleich bleibend niedrig ist und danach erst langsam aber stetig ansteigt, ist bei sehr hohen Rücklaufverhältnissen ein anderer Verlauf zu beobachten. Der pH-Wert bleibt die ersten Tage stabil hoch, sinkt danach auf ein Minimum ab und steigt dann relativ rasch an.

Die Differenz konnte messtechnisch nicht bestimmt werden. Daher liegt der Schluss nahe, dass es sich um Milchsäure handelt, die von der eingesetzten

Analytik nicht erfasst wird. Es ist aber auch möglich, dass sich Alkohole gebildet haben. Die Maissilage wurde aber milchsauer stabilisiert, somit liegen in der Silage noch Bakterien bzw. Sporen der Milchsäurebakterien vor, die bei entsprechenden Umweltbedingungen (niedriger pH-Wert) auch die Milchsäuregärung weiter durchführen [Kunst 2005]. Allerdings ist der Unterschied auch teilweise dadurch erklärbar, dass im FOS alle flüchtigen organischen Säuren bis C5 erfasst und auf Essigsäure bezogen werden. Da sich aber gerade bei niedrigen pH-Werten höhere Säuren bilden [Kunst 2005], kann dieser Fehler auch die Differenz verstärken.

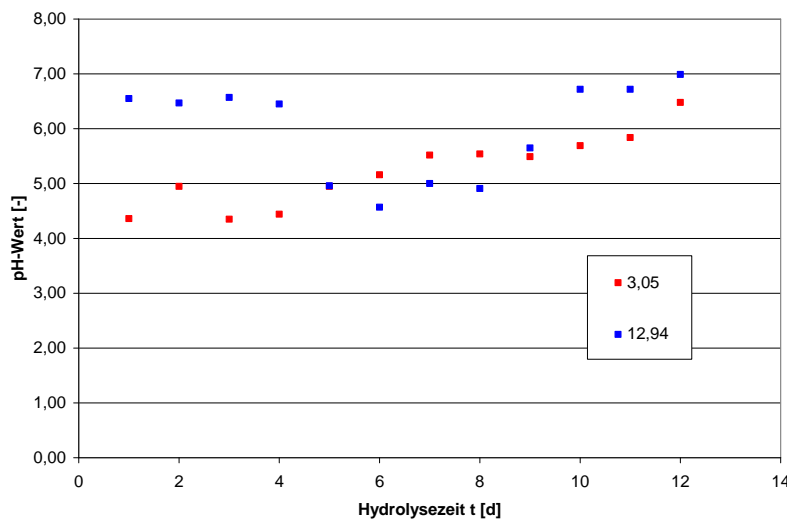


Abbildung 7-19: beispielhafte pH-Wert-Verläufe in der Hydrolyse in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis

Wenn man alle Ergebnisse im Zusammenhang interpretiert wird deutlich, dass es zwei unterschiedliche biologische Hydrolysevorgänge in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis gibt.

Bei hohen Rücklaufverhältnissen wird zunächst die im Feststoff vorhandene Säure (meist Milch und Essigsäure) innerhalb kurzer Zeit im Hydrolysat gelöst und abgeführt. Die stattfindenden enzymatischen Hydrolysevorgänge werden davon nur wenig beeinflusst, so dass auch größere Mengen hydrolysiertes, nichtversäuertes Material aus dem Hydrolysesystem ausgetragen werden. Erst nach einigen Tagen haben sich genug acidogene Bakterien entwickelt, die dann die fettsäure Versäuerung der Hydrolyseprodukte übernehmen. Ab diesem Zeitpunkt sinkt der pH-Wert ab, die FOS-Ausbeute steigt und die oTS-Ausbeute sinkt, da die gelösten und ungelösten organischen Stoffe versäuert werden. Wenn

die leichtabbaubaren Zellinhaltsstoffe und Hemicellulosen weitestgehend abgebaut oder aufgrund der Einbindung in den Ligno-Cellulose-Komplex schlechter bioverfügbar sind, beginnt die dritte Phase der Hydrolyse bei hohem Rücklaufverhältnis. Der oTS-Abbau ist stark verlangsamt. Aufgrund der immer noch niedrigen hydraulischen Verweilzeit sinkt die Konzentration an organischem Material und organischen Säuren weiter ab und der pH-Wert steigt stark an. Nach den 18 Tagen Versuchszeit ist die bio-chemische Reaktion noch nicht endgültig abgeschlossen, allerdings sind die Vorgänge so stark verlangsamt, dass ein wirtschaftlicher Betrieb nicht mehr möglich ist (siehe 8.3).

Bei niedrigen Rücklaufverhältnissen wird zu Beginn nur ein Teil der in der Silage enthaltenen Säuren und Versäuerungsakterien ausgespült. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes wird weiterhin eine relevante Menge Milchsäure produziert, die erst nach mehreren Tagen von der Fettsäureproduktion abgelöst wird. Da Milchsäure weder im FOS noch im oTS erfasst wird, ist die Differenz zwischen der gemessenen und der aus oTS+FOS-Ausbeute berechneten CSB-Ausbeute auf die Milchsäure und ggf. Alkohole zurückzuführen. Aufgrund der ungünstigen Betriebsbedingungen durch den niedrigen pH-Wert und den hohen CSB-Gehalt wird die CSB-Ausbeute aber deutlich verlangsamt.

Die enzymatische Hydrolyse wird, genau wie in 7.1 beschrieben, auch im kontinuierlichen Betrieb durch zu hohe Konzentrationen an Fettsäuren gehemmt. Die Hemmung ist auch hier nur teilweise reversibel, da auch zum Versuchsende (Tage 12...18), bei steigenden pH-Werten und niedrigeren Säurekonzentrationen kein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Rücklaufverhältnissen erkennbar ist.

Bei den Feststoffen kann, aufgrund der Aufschlüsselung durch die van-Soest-Analyse<sub>mod.</sub> eine differenzierte Betrachtung der Einzelkomponenten erfolgen. In Abbildung A 13...A 15 im Anhang sind die Massereduktionen der einzelnen Stoffgruppen dargestellt.

Deutlich erkennbar ist, dass die sehr gut abbaubaren Stoffe SGA (Proteine, Fette und Zellinhaltsstoffe wie z. B. Zucker und Stärke) bei Rücklaufverhältnissen über 7 l/kg<sub>oTS</sub>\*d zu über 90 % abgebaut wurden, allerdings war auch nach 18 Tagen noch kein vollständiger Abbau zu verzeichnen. Bei den gut abbaubaren Stoffen

GA (Hemicellulosen) ist dieser Trend ebenfalls erkennbar, auch wenn hier der Gesamtabbaugrad maximal 90 % beträgt. Bei den mäßig abbaubaren Stoffen MA (Cellulosen) ist hingegen ein deutlich reduzierter Gesamtabbaugrad zu erkennen. Lediglich 25 % dieser Stoffe werden innerhalb der 18 Tage Hydrolysezeit abgebaut. Im Vergleich zwischen den SGA, GA und MA wird deutlich, dass, wie bereits die Begrifflichkeit aussagt, der Abbaugrad der sehr gut abbaubaren Stoffe in den ersten 6 Tagen am höchsten ist und dann schnell absinkt. Bei den gut abbaubaren Stoffen sind die Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit schon deutlich geringer, während sie bei den mäßig abbaubaren Stoffen nahezu gleich sind.

Aus den Analysen wird deutlich, dass das Verfahren zur Vergärung von sehr gut und gut abbaubaren Stoffen ideal ist. Ist dagegen der Anteil mäßig abbaubarer Stoffe höher, wird eine deutlich höhere Verweilzeit benötigt, um einen befriedigenden Abbaugrad zu erreichen.

Bereits durchgeführte Untersuchungen kamen zu einem ähnlichen Ergebnis [Liebertrau et al. 2003; Winkler 2005]. Der Grund für die schlechte Abbaubarkeit der Cellulose ist die komplexe, verzweigte Struktur und das geringe Quellvermögen, was den biologischen Abbau vermindert [Eder, Schulz 2006]. Daher ist der Celluloseabbau immer als „Engpass“ für den Gesamtabbau der Biomasse anzusehen [Scherer 2001].

### **7.3 Einfluss der Flüssigkeitsstromführung bei den Pseudo-kontinuierlichen-Reihenversuchen**

#### **7.3.1 Versuchsbeobachtung**

Ziel der Untersuchung war es zu ermitteln, ob eine Reihenschaltung von mehreren Hydrolysereaktoren nach der Hydrolysezeit und eine entsprechende Flüssigkeitsstromführung die Hydrolyse beeinflussen. Im Gegensatz zu den Parallelversuchen bildete sich in den einzelnen Reaktoren ein durchschnittlicher pH-Wert aus, der innerhalb der jeweiligen Versuchszeit anstieg. Die Farbe der Hydrolyseprodukte unterschied sich außerdem sehr stark. Während die Produkte bei Gleichstrom, insbesondere bei niedrigen Rücklaufverhältnissen, sehr hell waren, wiesen die entsprechenden Proben beim Gegenstrom deutlich dunklere Farbtöne auf.

Die Feststoffe wurden wie in 6.2.4 beschrieben alle 6 Tage entnommen, verwogen und beprobt. Dadurch konnte auch ein visuelles Bild vom Hydrolysefeststoff gemacht werden. Generell konnte ein gewisser Strukturverlust festgestellt werden, allerdings war dieser rein visuell beim Gegenstrom höher als beim Gleichstrom. Teilweise kam es zu einer annähernden Verflüssigung, so dass die Perkolation am 18. Tag nicht mehr möglich war.

Die Perkulationszeit konnte nicht exakt bestimmt werden, da ständig Flüssigkeit in geringen Mengen nachtropfte. Die Perkulationszeit war dabei mit den Parallelversuchen vergleichbar.

Parallel zur Hydrolyse wurde die Methanisierung betrieben. Im Mittel wurden dabei  $350 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  produziert.

Der Salzgehalt des Hydrolysates ist über die gesamte Versuchsdauer gleich geblieben, so dass diese Auswirkung hier nicht näher betrachtet wird (siehe Anhang).

### 7.3.2 Versuchsergebnisse und Auswertung

Als Hauptparameter für den Hydrolyseerfolg wird auch hier die CSB-Ausbeute genutzt.

In Abbildung 7-20 ist die CSB-Ausbeute in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung dargestellt:

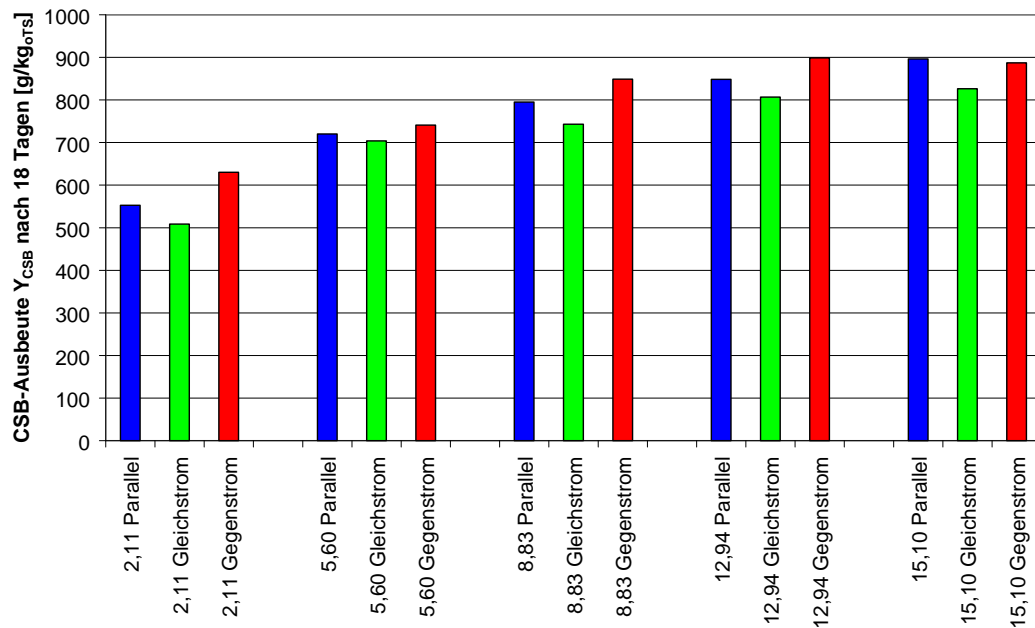


Abbildung 7-20 Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung

Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die Abhängigkeit von der Flüssigkeitsstromführung vorhanden ist, allerdings sind die Unterschiede nicht gravierend. Bei der Gegenstromführung der Flüssigkeit werden im Durchschnitt ca. 5 % höhere, bei der Gleichstromführung ca. 5 % niedrigere CSB-Ausbeuten erreicht. Im Anbetracht der Fehlertoleranzen der Versuchsergebnisse könnte man dies auch als statistisches Rauschen bezeichnen. Allerdings sind die Größenordnungen in fast allen Versuchen ähnlich, so dass die Versuchsergebnisse verifizierbar sind.

Mit dem Hydrolysat werden aus dem Hydrolysesystem auch hydrolysierte, unversäuerte Substanzen (z. B. Stärke, Zucker etc.), hydrolysierte, versäuerte Substanzen (FOS) und hydrolysierte, mikrobiologisch anders abgebaute Substanzen (z. B. Milchsäure, Alkohole) ausgetragen.



Dabei sind deutliche Unterschiede der Parallel- zu den Reihenversuchen zu erkennen. Wie in Abbildung 7-21 deutlich zu erkennen, sinkt die oTS-Ausbeute und somit auch die oTS-Konzentration in den Reihenversuchen um ca. 25 % ab. Der Effekt kann mit dem mehrfachen Durchströmen der Perkolatoren erklärt werden. Bei der Parallelführung wurde die Methanreaktorablaufflüssigkeit einmalig durch das Festbett perkolierte, um dann das Hydrolysat im unteren Teil des Perkolators in den Probenahmebehälter zu verdrängen, von wo aus das Hydrolysat in den Zwischenspeicher Hydrolysat abfloß. Bei den Reihenversuchen wurde das abfließende Hydrolysat in den nächsten Perkolator geleitet, so dass das ablaufende Hydrolysat über drei Perkolatoren geleitet wurde. Somit wirken auch die drei Perkolatoren als Tiefenfilter, die die oTS-Konzentration im Hydrolysat senken.

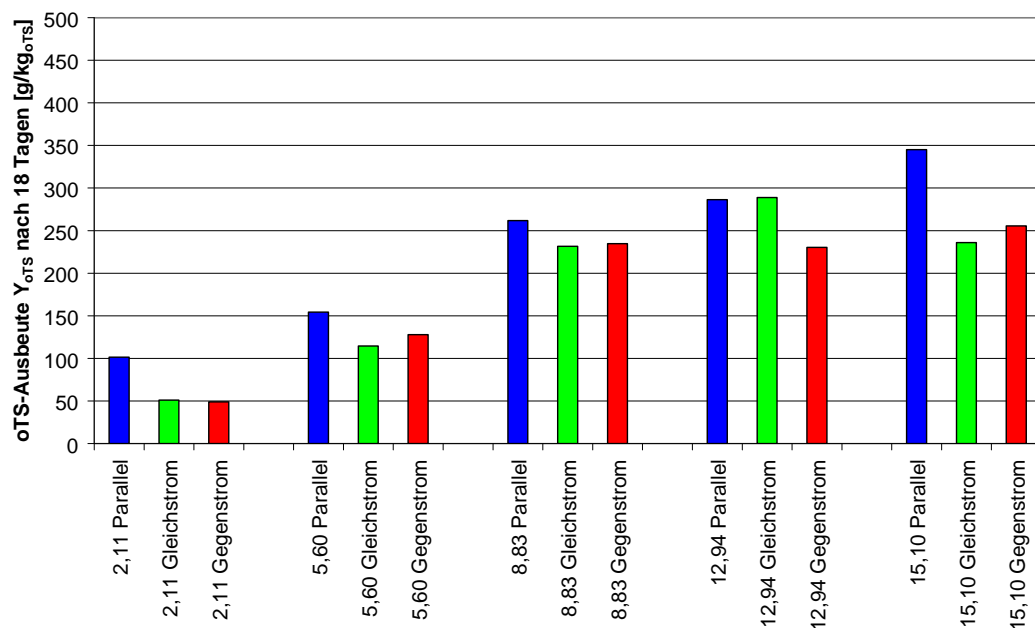


Abbildung 7-21: oTS-Ausbeute in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung

In Abbildung 7-22 ist ersichtlich, dass die FOS-Ausbeute in den Reihenversuchen, im Vergleich zu den Parallelversuchen etwas steigt. In der Gegenstromführung wird die FOS-Ausbeute um ca. 25 %, in der Gleichstromführung um ca. 10 % erhöht.

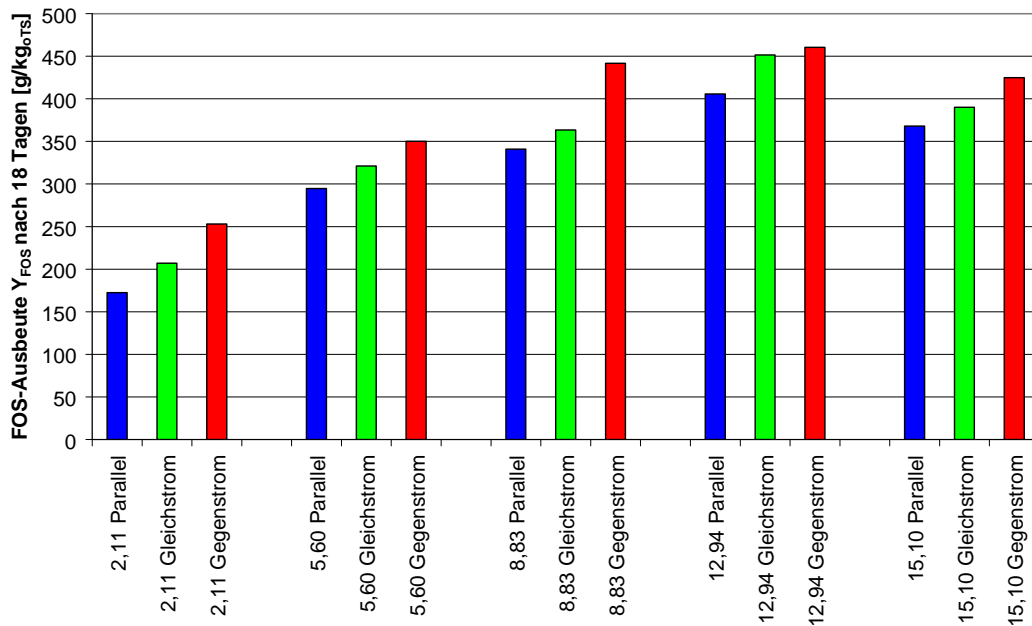


Abbildung 7-22: Abhängigkeit des FOS-Austrags vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung

Bei der Gegenstromführung der Flüssigkeit kann der Effekt durch die höheren pH-Werte während des Versuches erklärt werden. Somit erhöht sich offensichtlich die FOS-Konzentration, so dass die FOS-Ausbeute steigt. Warum der Effekt, wenn auch in verringerter Form, auch bei der Gleichstromführung auftritt, kann nicht abschließend geklärt werden. Es ist aber wahrscheinlich, dass die im ersten Perkolator ausgewaschene Milchsäure im 2. und 3. Perkolator zu FOS umgebaut wird und somit die FOS-Konzentration steigt. Da aber die Milchsäurekonzentration nicht gemessen werden konnte, ist dies nur eine Vermutung, die nicht nachgewiesen werden kann.

Die Abbaugrade für die Einzelkomponenten durch die van-Soest-Analyse<sub>mod.</sub> sind im Anhang dargestellt. Bei der Bewertung der Einzelkomponenten ist auffällig, dass die Abbaugrade für die sehr gut und gut abbaubaren Stoffe in allen drei Flüssigkeitsstromführungen ähnlich hoch sind. Der Abbaugrad an mäßig abbaubaren Stoffen (größtenteils Cellulose) ist dagegen bei der Gegenstromführung deutlich höher.

Bei der Gegenstromführung ist der pH-Wert im ersten Perkolator noch sehr hoch und sinkt erst im letzten ( $M_0$ ) Perkolator deutlich ab. In der Gleichstromführung hingegen sinkt der pH-Wert bereits im ersten Perkolator ( $M_0$ ) auf einen niedrigen Wert, der sich dann durch die Hydrolyse hindurchzieht. Wie in 7.4 beschrieben

wird, hängt die Hydrolyse sehr stark vom pH-Wert ab. Die pH-Werte in der Gleichstromführung sind dabei deutlich günstiger als in der Gegenstromführung, da für die Hydrolyse von Cellulose pH-Werte um 7 optimal sind [Mourino et al 2001; Lynd et al. 2002; Hu et al. 2004]. Durch die deutlich höheren pH-Werte im Hydrolysesystem ist somit auch der höhere Abbaugrad an Cellulose erklärbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch eine Gegenstromführung der Hydrolyseflüssigkeit höhere und durch eine Gleichstromführung niedrigere Abbauraten auftreten. Durch den höheren apparatetechnisch-ökonomischen Aufwand (Steuerung, Absperntechnik etc.) ist die Stromführung aber ggf. nur für Materialien mit sehr hohem Cellulosegehalt relevant, da bei Materialien mit niedrigem Cellulosegehalt der Einfluss der Stromführung deutlich geringer ist als der Einfluss des Rücklaufverhältnisses.

## 7.4 Einfluss des pH-Wertes

In diesem Kapitel werden die Daten, welche im Rahmen einer Projektarbeit ermittelt worden sind, verwendet [Lu 2008-1]. Die Auswertung der Messwerte wurde modifiziert, was auch eine Änderung der Ergebnisse und der daraus folgenden Interpretation zur Folge hat.

### 7.4.1 Versuchsbeobachtung

Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf verschiedene biochemische Prozesse, insbesondere auf Enzymreaktionen. Daher wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen der pH-Wert in der Hydrolyse durch geregelte Zufuhr des Rücklaufs konstant gehalten werden sollte.

Durch das in 6.2.3 beschriebene Konzept wurde der pH-Wert in den Hydrolysereaktoren geregelt. Es war nicht möglich, zu hohe pH-Werte durch Regeleingriffe von außen (z. B. Dosierung von Säure) zu senken, alleinig die Acidogenese konnte den pH-Wert reduzieren. In Abbildung 7-23 sind die Verläufe der pH-Werte während der Versuchsdauer dargestellt (Soll-pH-Wert in Legende).

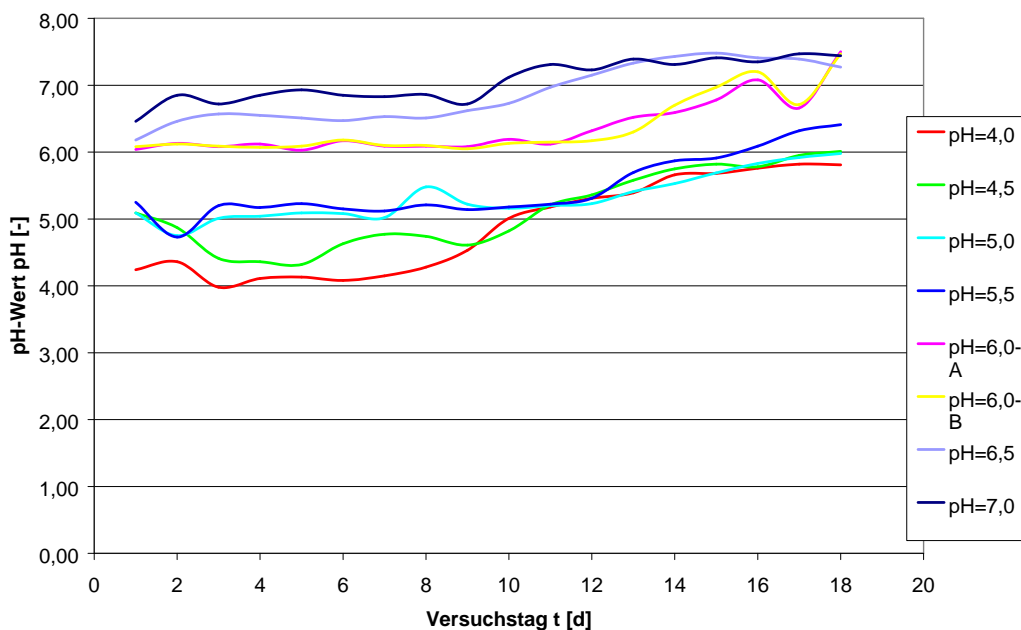


Abbildung 7-23: pH-Verlauf [Werte nach Lu 2008-1]

Aus dieser Abbildung ist deutlich ersichtlich, dass ein konstanter pH-Wert über die Versuchsdauer nicht realisiert werden konnte. Zum Beginn der Hydrolyse kann der pH-Wert meist in dem definierten Bereich gehalten werden, allerdings ist dies zum Versuchsende nicht mehr möglich.

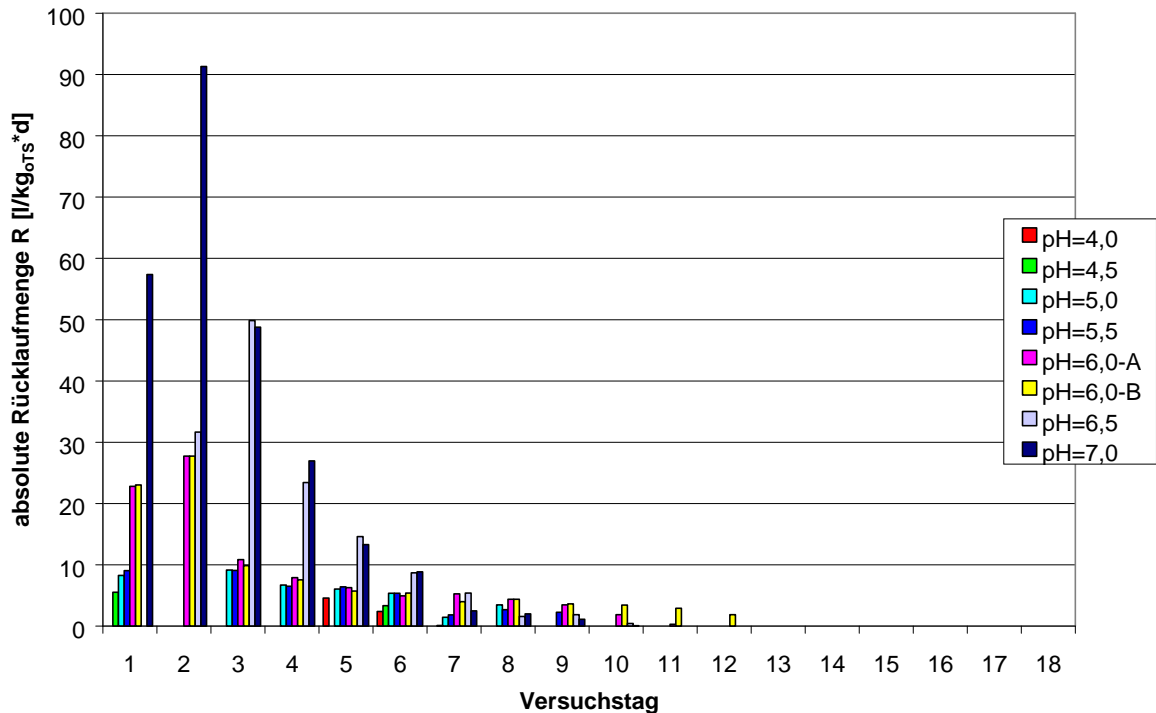


Abbildung 7-24: dosierte Rücklaufmenge pro Versuchstag [Werte nach Lu 2008-1]

Die Ursachen für die pH-Wert Entwicklung liegen in der Geschwindigkeit der Acidogenese und dem Versuchsaufbau. In Abbildung 7-24 sind die Rücklaufmengen, welche pro Versuchstag an Methanreaktorablaufflüssigkeit in die Hydrolyse zurückgeführt wurden, dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass innerhalb der ersten 7 Tage die größten Mengen Methanreaktorablaufflüssigkeit und ab dem 12. Tag in keinem Versuch Flüssigkeit in die Hydrolyse zurückgeführt wurde. Ohne den Rücklauf wird nur noch die Perkolation betrieben. Wenn keine Flüssigkeit mehr in die Methanreaktoren geführt wird, ist auch die Nutzung der hydrolysierten organischen Fracht im Methanreaktor unterbunden.

### 7.4.2 Versuchsergebnisse und Auswertung

Als Hauptparameter für den Hydrolyseerfolg wird auch hier die CSB-Ausbeute genutzt.

In Abbildung 7-25 ist die CSB-Ausbeute in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert dargestellt:

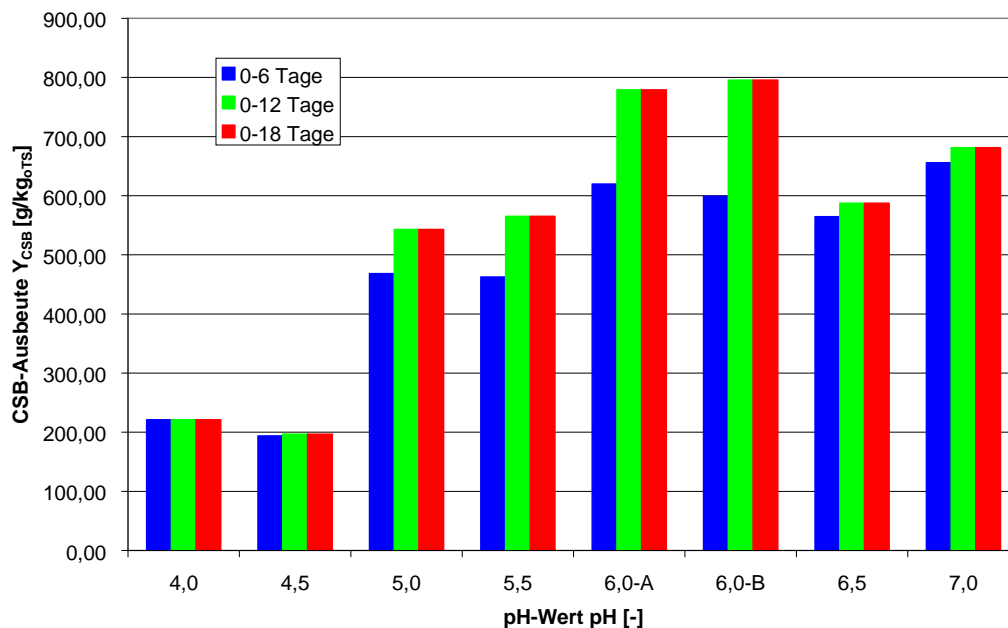


Abbildung 7-25: CSB-Ausbeute in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert  
[Werte nach Lu 2008-1]

In dieser Abbildung ist eine deutliche Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom eingestellten pH-Wert zu erkennen. Insbesondere bei niedrigen pH-Werten ist die CSB-Ausbeute deutlich geringer. Bei pH-Wert 6 ist die höchste CSB-Ausbeute zu verzeichnen, während sie bei höheren pH-Werten absinkt.

Die ausgetragenen organischen Säuren (FOS) und die mit der Flüssigkeit ausgetragenen organischen Feststoffe (oTS) sind im Anhang dargestellt und zeigen die gleiche Tendenz.

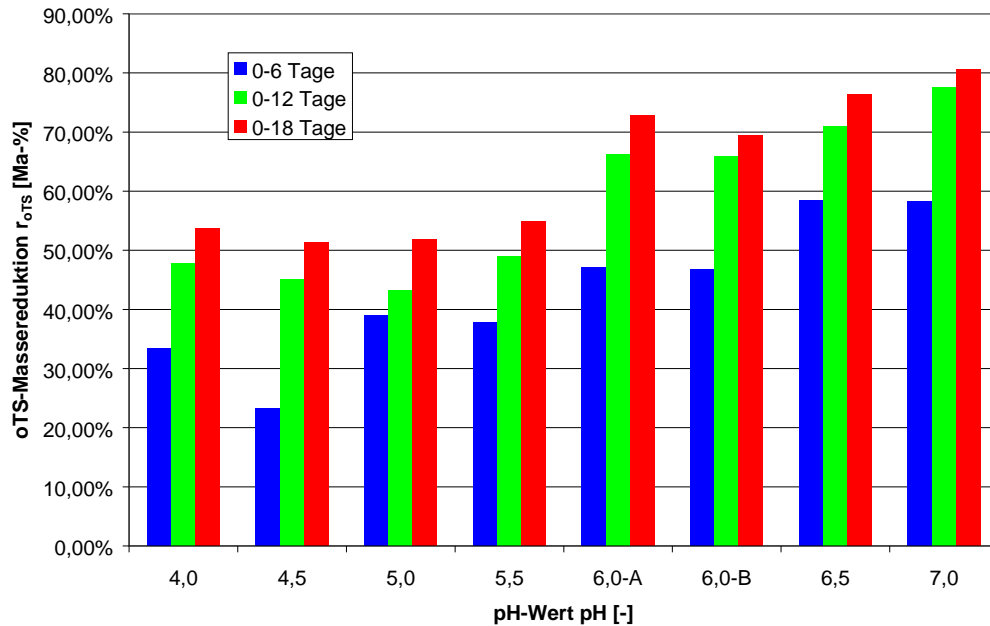


Abbildung 7-26: oTS-Massereduktion in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert  
[Werte nach Lu 2008-1]

Bei der oTS-Massereduktion der Feststoffe zeigt sich jedoch eine andere Tendenz. Die Unterschiede im Abbauverhalten sind wesentlich geringer und die Massereduktion findet zu allen Zeiten statt. Somit wird nochmals deutlich, dass durch den regelungstechnisch verhinderten Rücklauf der Austrag an hydrolysiertem Material reduziert wird.

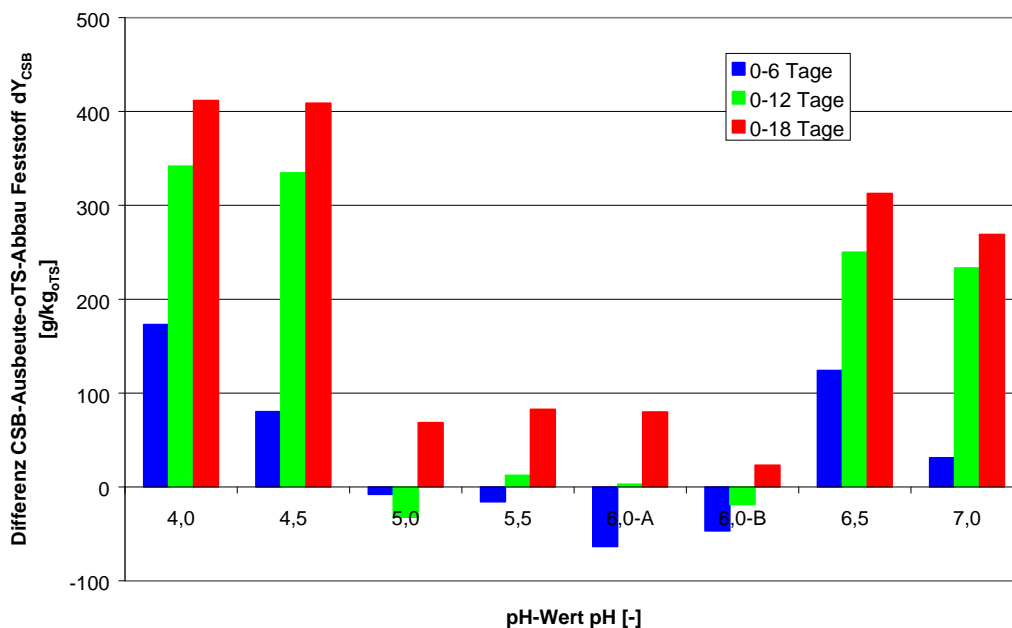


Abbildung 7-27: Differenz CSB-Ausbeute Flüssigkeit zu CSB-Abbau aus Feststoff  
[Werte nach Lu 2008-1]

In Abbildung 7-27 ist die Differenz zwischen der über die Flüssigkeit ausgetragenen CSB-Menge und der auf der Basis der Massereduktion berechneten CSB-Reduktion der Feststoffe aufgetragen.

Es ist ersichtlich, dass es zwei große Differenzblöcke (pH 4...4,5 und pH 6,5...7) gibt. Die Interpretation der Differenzen ist jedoch unterschiedlich.

Wie in 6.3.4.1 dargestellt, beträgt der aerobe Verlust über den durch das halboffene System eingetragenen Sauerstoff über die Versuchszeit ca. 10 % des eingebrachten oTS bzw. in einer CSB-Menge ausgedrückt ca. 120 g/kg<sub>oTS</sub>.

Im Bereich pH 4...4,5 sind die Differenzen deutlich größer als die theoretischen aeroben Verluste. Dabei muss man beachten, dass in diesem pH-Bereich fast keine Methanreaktorablaufflüssigkeit in die Hydrolyse zurückgeführt wird. Somit erhält man quasi Batch-Verhältnisse mit einer Verdünnung von ca. 6 l/kg<sub>oTS</sub>. In diesem Bereich kommt es zu einer massiven Ausfällung von Stärke. Bei entsprechend geringem Rücklauf sedimentiert ein Großteil der Stärke im Perkolator und wird nicht mit aus dem Hydrolysesystem ausgetragen, allerdings reduziert sich damit die oTS-Masse des Feststoffs. Somit kann die große Differenz im Bereich der geringen pH-Werte größtenteils durch die Stärkeausfällung im Hydrolysat erklärt werden. Der aerobe Umsatz fand sicherlich auch statt, allerdings waren die Stärkeausfällungen höher.

Im Bereich pH 5...6 sind die Differenzen unterhalb der theoretischen aeroben Verlustrate, so dass diese Differenz durch aerobe Atmungsvorgänge erklärt werden kann. Durch die Perkolation und das atmosphärisch halboffene System erfolgt ein Gasaustausch der Hydrolysegase mit der Umgebung. Die Menge der Hydrolysegase konnte, wie in 6.3.1 beschrieben, nicht gemessen werden, allerdings wurde die Gaskonzentration bestimmt. Diese ist im Anhang dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Sauerstoff- und Kohlendioxidkonzentrationen im Hydrolysegas relativ hoch sind, während, bis auf die Versuche bei pH-Wert 7, praktisch fast kein Methan in der Hydrolyse gebildet wird.

Es findet also weitestgehend ein aerober Umsatz statt. Die Biogasbildung ist aufgrund der Sauerstoffkonzentration und des niedrigen pH-Wertes weitestgehend unterdrückt. Der Anstieg des pH-Wertes bei Aussetzen des Rücklaufes (ab spätestens 12. Versuchstag) ist somit auf aerobe Umsätze und das Ausstrippen der organischen Säuren durch die Versprühung der organisch belasteten Flüssigkeit zurückzuführen. In beiden Fällen wird die Konzentration an



FOS reduziert, was zu einem Anstieg des pH-Wertes führt. Die weiterhin ablaufende Acidogenese ist langsamer als der aerobe Umsatz, so dass mehr Säuren verbraucht als produziert werden. Die aeroben Verluste sind zu Beginn der Hydrolyse nicht so relevant, da die gebildeten organischen Säuren zusammen mit den anderen Hydrolyseprodukten abgeführt werden und somit für den aeroben Umsatz nicht mehr zur Verfügung stehen.

Im Bereich der hohen pH-Werte (6,5...7) sind ebenfalls Differenzen vorhanden, die nicht allein durch aerobe Atmung erklärbar sind. In diesem pH-Bereich ist eine anaerobe Methangärung wahrscheinlich. Gerade die gemessene Methankonzentration deutet auf diesen biologischen Abbau hin. Gerade der Anstieg der CSB-Differenz nach 6 Tagen Versuchsdauer zeigt eine beginnende Methanbildung an, da Methanbakterien eine längere Generationszeit besitzen. Die durchschnittlichen Rücklaufverhältnisse innerhalb der ersten 10 Tage (danach erfolgte kein Rücklauf mehr) liegen für pH 6,5 bei  $16 \text{ l/kg}_{\text{OTS}} \cdot \text{d}$  und bei pH 7,0 bei  $28 \text{ l/kg}_{\text{OTS}} \cdot \text{d}$ . Solch hohe Rücklaufverhältnisse wurden in den Parallel- und Reihenversuchen nicht erreicht. Auch wenn die Konzentration an Methanbakterien in der Methanreaktorablaufflüssigkeit gering ist, werden doch mit den hohen Rücklaufverhältnissen auch größere Mengen Methanbakterien in die Hydrolyse eingetragen, die dann die Methanbildung forcieren.

In der Literatur wird der optimale pH-Wert für die Hydrolyse mit 6...7 bzw. mit 7 angegeben [Eastmann, Ferguson 1981; Veeken et al. 2000]. In der vorliegenden Untersuchung wurde diese Tendenz bestätigt, wenn auch die technische Umsetzung als halboffenes System höhere pH-Werte als 6 benachteiligt.

## **7.5 Einfluss des Salzgehaltes**

In diesem Kapitel werden die Daten, welche im Rahmen einer Studienarbeit ermittelt wurden, verwendet [Drühl 2008]. Die Auswertung der Messwerte wurde modifiziert, was auch eine Änderung der Ergebnisse und der daraus folgenden Interpretation zur Folge hat.

### **7.5.1 Versuchsbeobachtung**

Der Salzgehalt kann eine positive (Nähr- und Spurenelemente) und eine negative (Erhöhung des osmotischen Druckes) Wirkung auf verschiedene biochemische Prozesse haben. In der Versuchsanlage war eine Aufsalzung des Prozesswassers nicht zu erwarten, allerdings kann es in Praxisanlagen zu einem solchen Prozess kommen. Daher wurden Untersuchungen darüber durchgeführt, welchen Einfluss der Salzgehalt im Allgemeinen auf die Hydrolyse hat.

Durch das in 6.2.46 beschriebene Konzept wurde der Salzgehalt in der Prozessflüssigkeit angehoben. Nach den Versuchen wurde festgestellt, dass sich ein kristalliner Stoff am Boden des Methanreaktorablaufflüssigkeitsbehälters sedimentiert und an den Fittingen anhaftet. Eine chemische Untersuchung legte die Vermutung nahe, dass es sich dabei um Magnesiumammoniumphosphat (MAP bzw. Struvit) handelt. Die Mengen waren gering, ein Bildungszeitraum konnte nicht genau bestimmt werden.

### **7.5.2 Versuchsergebnisse und Auswertung**

In Abbildung 7-28 ist der Anstieg des Salzgehaltes über die Versuchsperioden dargestellt:

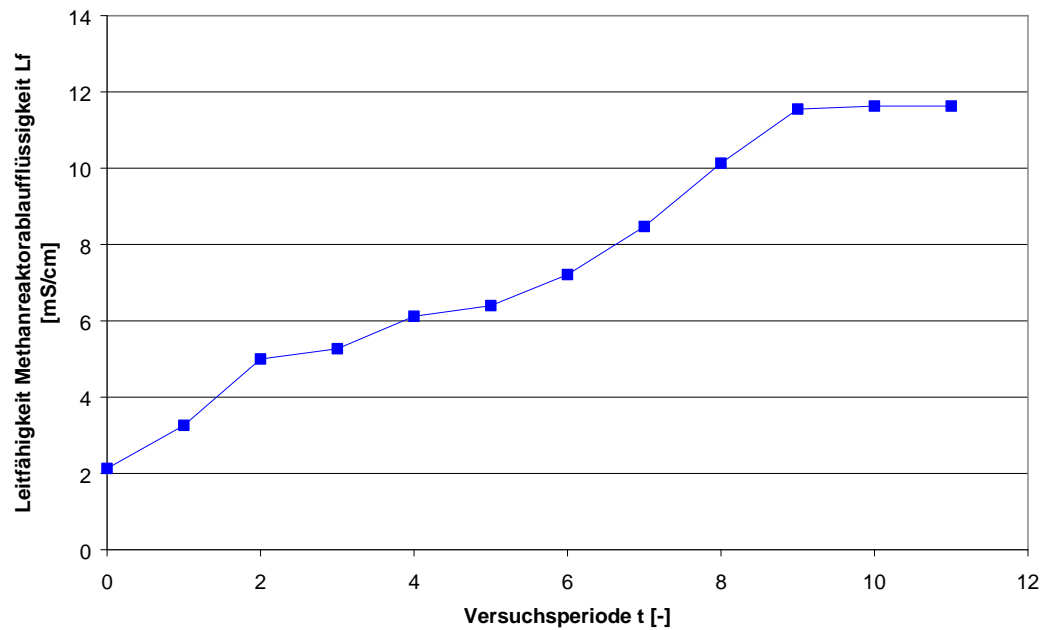


Abbildung 7-28: Entwicklung der Leitfähigkeit in der Methanreaktorablaufflüssigkeit  
[Werte nach Drühl 2008]

Wie deutlich zu erkennen ist, steigt die Leitfähigkeit stark an und erreicht bei ca. 12 mS/cm eine Grenzkonzentration, an der eine weitere Konzentrationserhöhung nicht möglich ist.

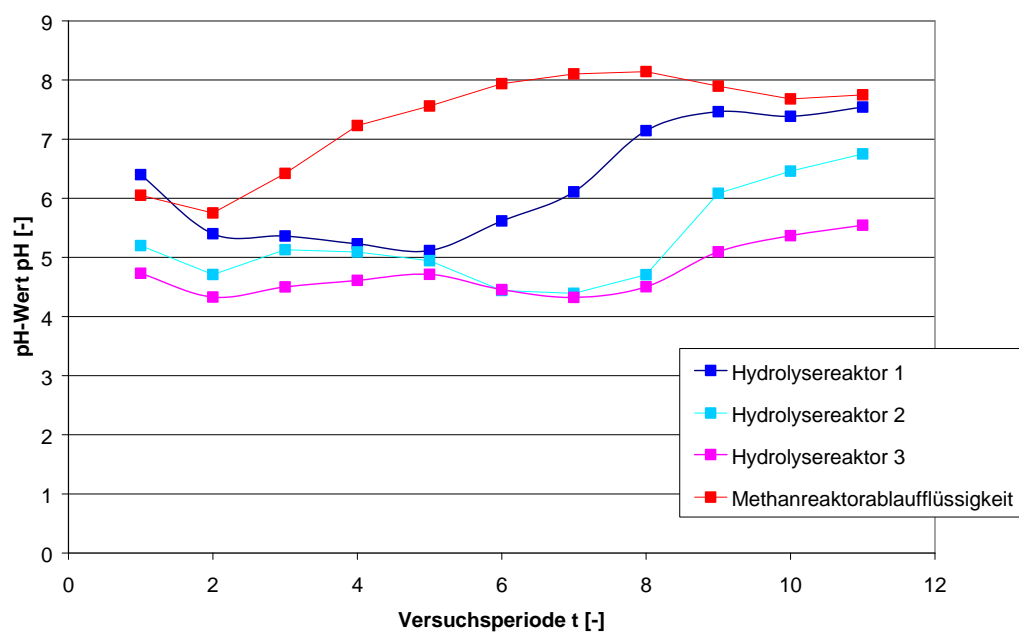


Abbildung 7-29: Entwicklung der pH-Werte bei der Aufsalzung des Vergärungssystems  
[Werte nach Drühl 2008]

Die in Abbildung 7-29 dargestellten durchschnittlichen pH-Werte der einzelnen Flüssigkeitsströme verdeutlichen den Effekt der Aufsalzung.

Durch die höhere Salzkonzentration (gemessen als Leitfähigkeit) steigt die pH-Pufferung der Flüssigkeiten stark an, so dass nicht mehr so niedrige pH-Werte wie bei geringen Salzkonzentrationen erreicht werden.

Die Absenkung des pH-Wertes ab Versuchsperiode 9 wird wahrscheinlich durch die MAP-Ausfällung verursacht.

Die Löslichkeit bzw. das Ausfällen von Salzen ist von verschiedenen Faktoren abhängig, insbesondere vom Löslichkeitsprodukt, vom pH-Wert, vom Stoffmengenverhältnis, der Temperatur und der Reaktionszeit [Montag 2008].

Speziell ist für die Ausfällung von MAP der Gehalt an Magnesium, Ammonium und Phosphor ausschlaggebend. Da jedes Abwasser die Randbedingungen der MAP-Kristallation verändert, ist eine generelle Aussage nicht möglich [Doyle, Parson 2002]. Als Faustformel kann festgestellt werden, dass MAP bei Konzentrationen über 140 mg/l bei einem pH-Wert von 7,0; bei Konzentrationen von 90...140 mg/l bei einem pH-Wert von 7,5 und bei Konzentrationen von unter 90 mg/l bei pH-Werten von 8,0 auskristallisiert [Rockaway 2011]. Genauere Untersuchungen liegen meist erst in einem Bereich über pH 8 vor [Schulze-Rettmer, Yawari 1988].

In Tabelle 7-2 sind die durchschnittlichen Konzentrationen an Magnesium, Phosphor und Stickstoff der verwendeten Maissilage eingetragen. MAP besitzt ein theoretisches Stoffmengenverhältnis Mg:P:N von 1:1:1. Es ist ersichtlich, dass Phosphor der limitierende Faktor des Stoffmengenverhältnisses ist, so dass der Phosphatgehalt für die Ausfällungsbetrachtung genutzt werden kann.

Tabelle 7-2 durchschnittliche Stoffkonzentration der verwendeten Maissilage

Parameter	Magnesium	Phosphor	Stickstoff
Konzentration im Input [mg/kg <sub>TS</sub> ]	2.500	1.400	12.000
Konzentration im Output [mg/kg <sub>TS</sub> ]	1.300	2.600	22.000
Gelöst bei Abbaugrad 75 Ma-% [mg/kg <sub>TS</sub> ]	2.175	750	6.500
Gelöst bei Abbaugrad 75 Ma-% [mmol/kg <sub>TS</sub> ]	90	24	465

Für die Wasserbilanz der Versuche wird von einem durchschnittlichen TS-Gehalt der Maissilage von 33,6 Ma-% und des Gärrestes von 12,2 Ma-% ausgegangen. Der Abbaugrad Feststoff beträgt 75 Ma-%. Daraus ergibt sich, dass ca. 60  $\text{g}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{Maissilage}}$  freigesetzt werden. Bei einem Input von jeweils 15 kg pro Versuchsperiode werden somit 900 ml Wasser durch den Feststoff abgegeben. Zu Beginn befanden sich im Vergärungssystem ca. 400 Liter Flüssigkeit mit einer Leitfähigkeit von 2,13 mS/cm. Durch die Probenahme werden pro Versuchsperiode 600 ml Flüssigkeit entnommen. Insgesamt verringert sich über die 11 Versuchsperioden die Flüssigkeit um ca. 200 Liter, d. h. pro Periode um ca. 18,2 Liter. Der größte Teil davon wird über den offenen Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit verdunstet. Bei Betrachtung der Gesamtbilanz werden somit pro Periode ca. 17,9 Liter Flüssigkeit verdunstet (pro Tag ca. 3 Liter).

Aus den durchschnittlichen Analysewerten der verwendeten Maissilage und dem Gärrest kann aus dem Glührückstand die Masse an gelösten anorganischen Stoffen (Salzen) bestimmt werden. Weiterhin werden durch den biologischen Abbau Stickstoffverbindungen zu Ammonium abgebaut, welches dann ebenfalls den Salzgehalt der Flüssigkeit beeinflusst. Aus diesen Daten kann dann eine Salzkonzentration berechnet werden. Allerdings können sich die anorganischen Ionen durch chemische und biochemische Reaktionen binden bzw. reagieren (z. B. oxidieren bzw. hydrieren), so dass der berechnete Wert eher eine Abschätzung darstellt. Wie in Abbildung 7-30 zu erkennen, ist die berechnete Salzkonzentration immer etwas niedriger als die real gemessene. Dieser Unterschied ist durch die große Fehlertoleranz erklärbar. Allerdings ist auch gut zu erkennen, dass auch nach der 9. Versuchsperiode weiterhin Salz in das Hydrolysesystem eingetragen wird, was den Salzgehalt weiter steigert. Allerdings bleibt die gemessene Salzkonzentration ab diesem Punkt nahezu unverändert, was auf eine Sättigung und Ausfällung hindeutet.

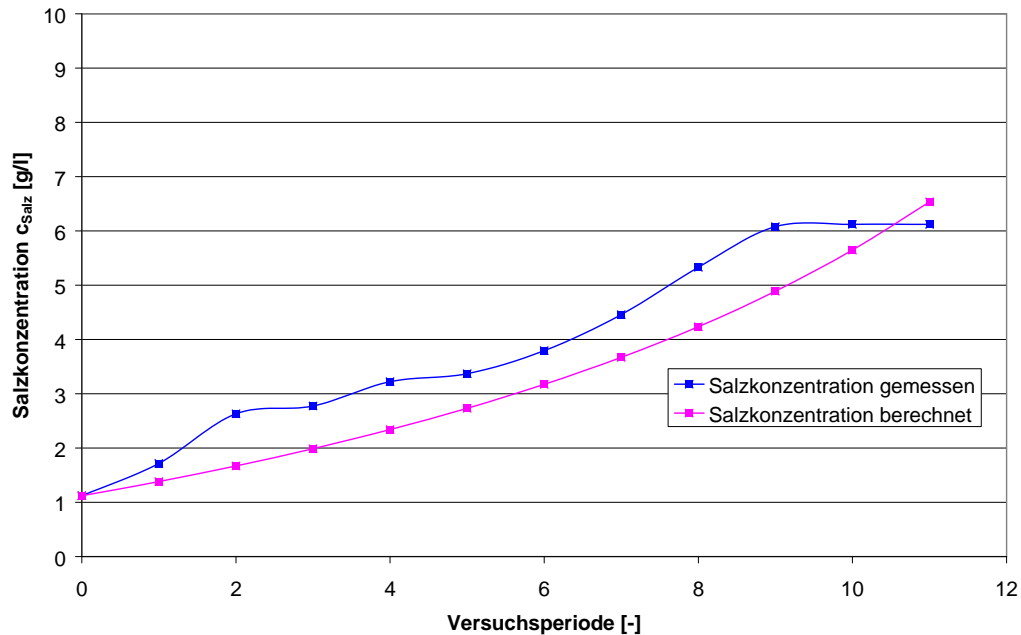


Abbildung 7-30: Gemessene und berechnete Salzkonzentration [Messwerte nach Drühl 2008]

Wie bereits beschrieben, ist Phosphor das limitierende Element für die MAP-Fällung im Vergärungssystem mit Maissilage. In Abbildung 7-31 ist die gemessene Salzkonzentration mit der aus der Feststoffbilanz berechneten Phosphorkonzentration aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass die Salzkonzentration bei einer Phosphorkonzentration von ca. 110 mg/l nicht mehr ansteigt. Dieser Wert ist nach den Recherchen nachvollziehbar. Der pH-Wert in der Methanreaktorablaufflüssigkeit liegt bei 7,6...7,8. In diesem Bereich ist mit einer Ausfällung von MAP im Bereich von 100 mg/l Phosphor zu rechnen.

Warum das MAP erst im Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit und nicht bereits im Methanreaktor ausfällt, hat zwei Gründe: Einerseits gast durch die offene Bauweise des Zwischenspeichers Kohlendioxid aus. Dadurch wird der pH-Wert der Methanreaktorablaufflüssigkeit angehoben, was die MAP-Ausfällung begünstigt. Weiterhin kühlt die Flüssigkeit im Zwischenspeicher Methanreaktorablaufflüssigkeit ab. Insbesondere die Metallfittings wirken als sogenannte Kältebrücken, so dass es dort zu einer vermehrten MAP-Ausfällung und Anhaftung kommt.

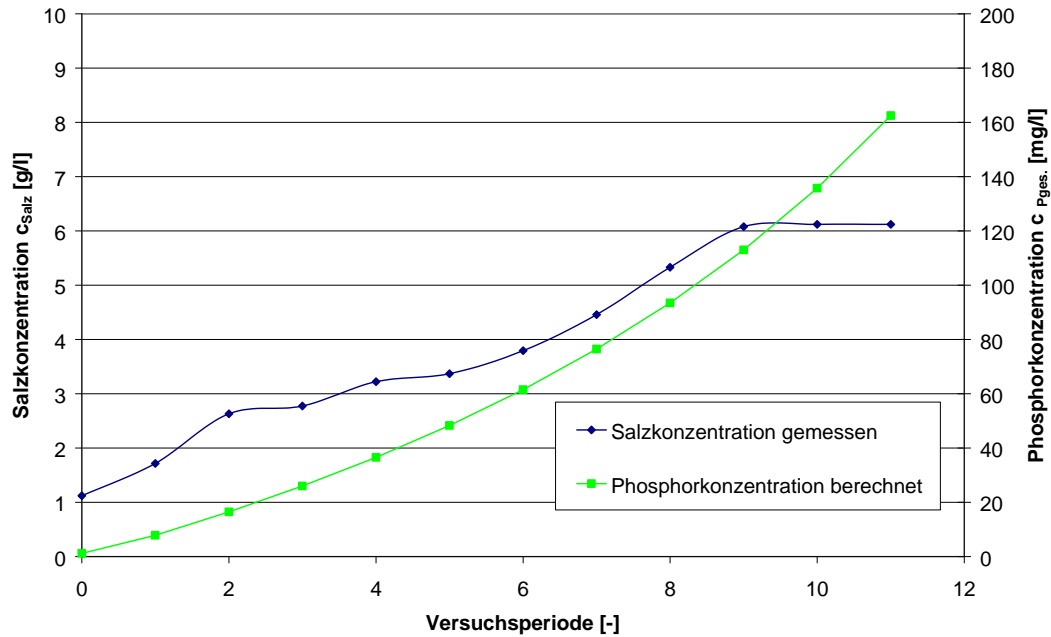


Abbildung 7-31: Gemessene Salzkonzentration und berechnete Phosphorkonzentration  
[Messwerte nach Drühl 2008]

Als Hauptparameter für den Hydrolyseerfolg wird auch in diesen Versuchen die CSB-Ausbeute genutzt.

In Abbildung 7-32 ist die CSB-Ausbeute in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit dargestellt:

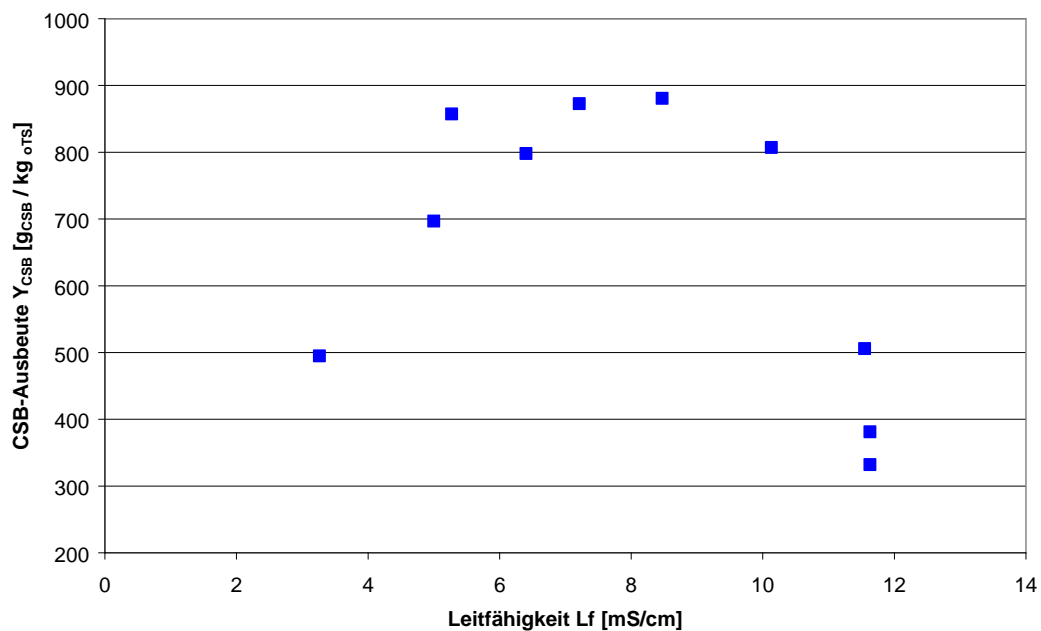


Abbildung 7-32: CSB-Ausbeute in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit [mod. Werte nach Drühl 2008]

Abbildung 7-32 zeigt eine parabelförmige Ausbeutekurve im Verhältnis zur Leitfähigkeit.

Zu geringe Konzentrationen an Salzen und somit Nähr- und Spurenstoffen reduzieren die CSB-Ausbeute aufgrund der Mangelversorgung. Der biochemische Prozess kann nicht optimal verlaufen, so dass die Hydrolysegeschwindigkeit reduziert wird. Zu hohe Konzentrationen an Salzen führen zu einem verstärkten osmotischen Druck, der die Hydrolysegeschwindigkeit ebenfalls reduziert.

Es ist aber zu beachten, dass Bakterien äußerst anpassungsfähig sind und auf alle bio-chemisch-physikalischen Systeme immer eine Vielzahl an Einflussfaktoren wirkt [Eder, Schulz 2006]. Es sind Vergärungsanlagen bekannt, die mit deutlich höheren Salzkonzentrationen sehr gute Vergärungssysteme betreiben.

Die Versuche müssten als Langzeituntersuchungen durchgeführt werden, um eine allgemeingültigere Aussage zur hemmenden Wirkung der Salzkonzentration treffen zu können. Aufgrund des stetigen Flüssigkeitsverlustes durch den Outputaustrag, die Probenahme und die Verdunstungsverluste war ein solcher Versuch mit der Anlage nicht möglich. Dafür wird eine großtechnische bzw. industrielle Anlage benötigt. Dort kann dann eine Anpassung der Bakterien auf höhere Salzkonzentrationen näher untersucht werden. Daher haben diese Versuche nur orientierenden Charakter, zeigen aber eine Abhängigkeit des CSB-Austrages vom Salzgehalt. In diesen großtechnischen Untersuchungen kann sich die Ausfällung von MAP aufgrund der dort herrschenden Verhältnisse auch verändern.



## 8 Zusammenfassende Auswertung

### 8.1 Modellierungsansatz für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung

#### 8.1.1 Kinetische Modellierung der Biogasproduktion

##### 8.1.1.1 Allgemeine Modellierungsansätze der Biogasgärung

Die biologischen Vorgänge in der Natur sind von Substratverwertung, Energiegewinnung und Zellaufbau bestimmt. Im Katabolismus wird dabei ein Substrat zu Energie (in Form von ATP) und Abbauprodukten zersetzt. Im Anabolismus wird aus Substraten und Energie (ATP, Licht) neue Biomasse (Zellen) gebildet. Bezogen auf den heterotrophen Metabolismus der Bakterien wird Substrat zu Abbauprodukten und Biomasse umgesetzt. Dabei können zwei allgemeine Ausbeutefaktoren bestimmt werden [Gavala et al. 2003]:

Biomasseausbeute:	$Y_{X/S} = \frac{dX}{dS}$	Gleichung 8-1
-------------------	---------------------------	---------------

Produktausbeute:	$Y_{P/S} = \frac{dP}{dS}$	Gleichung 8-2
------------------	---------------------------	---------------

$Y_{X/S}$	Biomasseausbeute
$Y_{P/S}$	Produktausbeute
X	Biomassekonzentration
S	Substratkonzentration
P	Produktkonzentration

Aufgrund der geringen Biomasseausbeute bei anaeroben Prozessen (0,05...0,2 g<sub>Biomasse</sub>/g<sub>Substrat</sub>) kann die Biomasseausbeute und somit die Bakterienanzahl limitierend für biochemische Reaktion sein [Gavala et al. 2003]. Daher gehen die meisten Modellierungsansätze für die Biogasgärung von einer Geschwindigkeits-limitierung durch die Bakterienmasse aus.

Das Bakterienwachstum wird im Allgemeinen über folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$r_X = \mu(S, X) \cdot X \quad \text{Gleichung 8-3}$$

$r_X$             reale bakterielle Wachstumsrate  $[(lh)^{-1}]$   
 $\mu$              spezifische bakterielle Wachstumsrate  $[h^{-1}; d^{-1}]$

Das Modell von Monod beschreibt auf der Grundlage der Michaelis-Menden-Gleichung die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  der Bakterien [Monod 1949]:

$$\text{Monod: } \mu = \frac{(-dS)}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad \text{Gleichung 8-4}$$

$\mu$              spezifische Wachstumsrate  $[h^{-1}; d^{-1}]$   
 $S$              Substratkonzentration  $[g/l; mol/l]$   
 $\mu_{\max}$         maximale spezifische Wachstumsrate  $[h^{-1}; d^{-1}]$   
 $K_S$            MONOD-Konstante (Halbsättigungskonstante)  $[g/l; mol/l]$

Daraus ergeben sich die reale Wachstumsrate  $r_X$  bzw. die reale Substratverbrauchsrate  $r_S$ :

$$r_X = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X \quad \text{Gleichung 8-5}$$

$$r_S = \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X \quad \text{Gleichung 8-6}$$

Die Monod-Gleichung berücksichtigt nicht die Respiration von Biomasse. Dafür wurde von McCarty folgender Zusammenhang aufgestellt [Mc Carty 1966]:

$$r_X = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X - b \cdot X \quad \text{Gleichung 8-7}$$

$b$              spezifische Respirationsrate

Da die spezifische Respirationsrate deutlich unter der spezifischen Wachstumsrate liegt, kann diese vernachlässigt werden [Gavala et al. 2003].

Bei biologischen Prozessen kann es zu einer Hemmung des Bakterienwachstums und der Bakterienaktivität kommen. Daher wird die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  nur im niedrigen Konzentrationsbereich über die Monod-Gleichung dargestellt. Bei einem Substratanstieg über eine spezifische Toleranzgrenze muss ein Inhibierungsterm berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit von der Substrathemmung wurde erstmals von Haldane beschrieben und von Ierusalmsky sowie Andrews bestätigt [Haldane 1930; Andrews 1969; Ierusalmsky 1967].

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_I}{K_I + I} \quad \text{Gleichung 8-8}$$

$K_I$                       Inhibitionskonstante

$I$                         Konzentration des Inhibitors [g/l; mol/l]

Bei der Untersuchung der hemmenden Wirkung von Fettsäuren auf den anaeroben Biogasprozess wurde festgestellt, dass nur der undissoziierte Anteil der Säuren ausschlaggebend für die Hemmung ist, die auf eine allosterische Hemmung der Enzyme zurückzuführen ist [Haldane 1930; Dinopolou et al. 1988; Mösche, Jördening 1999; Kroiss, Svoldal 2005].

Auf der Grundlage der Monod-Gleichung wurden verschiedene Modelle angepasst [Contois 1959; Grau et al. 1975; Chen und Hashimoto 1978].

Contois: 
$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S \cdot X + S} \quad \text{Gleichung 8-9}$$

Grau et al. 
$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S_0} \quad \text{Gleichung 8-10}$$

Chen und Hashimoto 
$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K \cdot S_0 + (1-K) \cdot S} \quad \text{Gleichung 8-11}$$

$S_0$                       Substratkonzentration zum Beginn des Prozesses [g/l ; mol/l]

Es existiert somit eine Vielzahl von Modellen zur anaeroben Biogasgärung, die in verschiedensten Übersichten aufgeschlüsselt wurde [Gall 1999; Mata-Alvarez et al. 2000; Demirel, Yenigun 2002; Mähnert 2007; Gavala et al. 2003]. Jedes Modell wurde für spezifische Substrate und Prozessbedingungen entwickelt und angepasst. Aufgrund der Vielzahl der Modelle wurde von der „IWA-Arbeitsgruppe

zur Modellierung der anaeroben Vergärung“ das ADM1-Modell entwickelt, welches 24 Komponenten und 19 Prozessschritte berücksichtigt [Batstone et al. 2002]. Dieses Modell bzw. Teile daraus wurden mehrfach auf verschiedene Versuchsergebnisse angewandt [Batstone et al. 2003; Blumensaat, Keller 2005; de Gracia et al. 2006]. Da die Ermittlung von diversen Konstanten schwierig ist, ist bei vielen Modellen eine praxisnahe Anwendung allerdings nicht möglich [Simeonov et al. 1996].

Hill unterteilt die kinetischen Modelle der Biogasgärung in drei Kategorien: Die Modelle die eine Reaktion erster Ordnung unterstellen, somit von einfachen Randbedingungen ausgehen und daher ungenau und nur beschränkt zur Prozessoptimierung geeignet sind. Die deutlich komplexeren Modelle auf der Grundlage der Monod-Kinetik sind zwar deutlich genauer, allerdings ist die Ermittlung der oftmals 10...15 kinetischen Parameter sehr schwierig bzw. teilweise unmöglich. Hill empfiehlt daher das Modell nach Chen und Hashimoto, das eine geringere Komplexität, aber eine hinreichende Genauigkeit aufweist. [Hill 1983].

Auch andere Quellen weisen auf die Schwierigkeiten der kinetischen Modellierung hin. So wurde festgestellt, dass die Anwendung der kinetischen Modelle aufgrund der hohen Komplexität der Substrate wie z. B. Gülle schwierig ist [Linke, Kalisch 1983]. Außerdem lassen sich die Modelle nur sehr bedingt für die Auslegung und Steuerung von Biogasanlagen nutzen, da eine Berücksichtigung der biologischen Verfügbarkeit der Substrate nicht erfolgt [Radke 2000]. Außerdem berücksichtigen nur wenige Modelle den Einfluss der Raumbelastung und der mittleren Verweilzeit [Mähnert 2007].

#### 8.1.1.2 Modellierungsansätze der Hydrolyse

Die Hydrolyse der Biogasgärung besteht aus der eigentlichen Hydrolyse und der Acidification.

Für die Hydrolyse besteht eine Vielzahl von Modellen [He et al. 2006]. So wird die Hydrolyse als Reaktion nullter Ordnung [Vavilin et al. 1996] oder erster Ordnung [Eastman, Ferguson 1981, Valentini et al. 1997] verstanden. Weiterhin wird die

Hydrolyse über verschiedene Modelle wie z. B. Henze-Modell [Henze et al. 1995], das zwei-Phasen Modell (two phase model) [Valilin et al. 1996], das Stufen-Diffusionsmodell (step diffusion equation) [Cecchi et al. 1990], das Kern-Schrumpf-Modell (shinking-core-model) [Negri et al. 1993], das Hydrolysestrom-Modell (flux-model) [Terashima, Lin 2000] und das oberflächenbasierte-Kinetik-Modell (surface-base-kinetic-model) [Sanders et al. 2000] beschrieben.

Alle Modelle basieren auf spezifische Daten verschiedener Substrate, Versuchsanordnungen und Versuchsbedingungen und können daher nur teilweise generalisiert werden. [He et al. 2006]

Viele Modellentwicklungen beruhen aber auf Versuchswerten aus einstufigen Vergärungsanlagen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt die Hydrolyse ist, somit kann die Gesamtreaktion über die Hydrolyse beschrieben werden [Valentini et al. 1997; Chen, Hashimoto 1978]. Diese Vorgehensweise wird jedoch als kritisch angesehen, da insbesondere bei sehr feinpartikulären, sehr gut abbaubaren Stoffen, auch andere Stufen wie z. B. die Acidogenese und die Methanbildung geschwindigkeitslimitierend sein können [Graef, Andrews 1971].

Die Hydrolyse ist ein enzymatischer Prozess und viele Autoren gehen daher von einer Funktion erster Ordnung aus. [Gujer, Zehnder 1983; Eastman, Ferguson 1981; Pavlostathis, Giraldo-Gomez 1991; Valentini et al. 1997].

$$r_s = K_h \cdot S$$

Gleichung 8-12

$r_s$  Substratverbrauchsrate [ $\text{kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ]

$K_h$  Hydrolysekonstante [ $\text{d}^{-1}$ ]

$S$  Substratkonzentration [ $\text{kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3$ ]

Eine Funktion erster Ordnung wird nur durch eine Einflussgröße limitiert, in den meisten Fällen die Substratkonzentration. Sinkt diese im Laufe der biochemischen Reaktion ab, sinkt auch die Substratverbrauchsrate. Dieser Modellierungsansatz wird in 8.1.2 näher beschrieben.

Als Ergebnis der Untersuchungen von Vavilin et al. an einem kontinuierlich betriebenen gerührten Fermenter hingegen wurde das Zwei-Phasen-Modell aufgestellt, das davon ausgeht, dass zunächst die Bakterien die Oberfläche des organischen Materials besiedeln. In einer zweiten Phase hydrolysieren dann die

von den hydrolytischen Bakterien produzierten extrazellulären Enzyme das organische Material mit einer konstanten Rate (Funktion 0. Ordnung). Der Abbau des organischen Materials wird dabei mit folgender Funktion beschrieben: [Vavilin et al. 1996]

$$r_s = K_h \cdot S_F^{1/3} \cdot S^{2/3} \quad \text{Gleichung 8-13}$$

$S_F$             Konzentration organisches Material im Zulauf [g/l]

$S$               Konzentration organisches Material im Reaktor [g/l]

Wobei die Hydrolysekonstante folgendermaßen berechnet wird:

$$K_h = 6r_{mS} \cdot \frac{\rho_B}{\rho_S} \cdot \frac{\delta}{d_s} \quad \text{Gleichung 8-14}$$

$r_{mS}$             maximale spezifische Hydrolyserate [ $d^{-1}$ ]

$\rho_B$             Bakteriendichte

$\rho_S$             Substratdichte

$\delta$              Dicke der Bakterienschicht [mm]

$d_s$             Durchmesser der Partikel [mm]

Bei einem hohen Substrat/Biomassen-Verhältnis ist die Abbaugeschwindigkeit durch die Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien limitiert und folgt somit der Contois Kinetik. Bei einem geringen Biomasse/Substrat-Verhältnis ist die Abbaugeschwindigkeit durch die Enzymreaktion limitiert und folgt somit der Reaktion 1. Ordnung. [Gavala et al. 2003]

Untersuchungen an einer zweistufigen Versuchsanlage bestätigten die Kinetik 0. Ordnung bei der zweistufigen Vergärung von Bioabfällen [Schober et al. 1999]. Bei der Hydrolyse von Primärschlamm aus einer Kläranlage konnte die Reaktion erster Ordnung ebenfalls nicht bestätigt werden. [Miron et al. 2000]

Die Untersuchungen von Henze et al. beziehen sich auf Untersuchungen mit hochbelastetem Abwasser und sind daher CSB-basiert. Dabei wird ein Modell entwickelt, welches auf das Monod-Modell fußt:

$$r_S = k_H \cdot \frac{\frac{X_S}{X_B}}{K_X + \frac{X_S}{X_B}} \cdot X_B \quad \text{Gleichung 8-15}$$

$r_S$	Substratverbrauchsrate [ $\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ]
$X_S$	Substratkonzentration [ $\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$ ]
$X_B$	Bakterienkonzentration [ $\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3$ ]
$k_H$	Hydrolysekonstante [ $\text{d}^{-1}$ ]
$K_X$	Hydrolysesättigungskonstante [ $\text{kg}_{\text{CSB,S}}/\text{kg}_{\text{CSB,B}}$ ]

Wichtig dabei ist, dass hier nur die Bakterienmasse der acidogenen Bakterien eingeht, so dass diese aus der Gesamtbakterienmasse selektiert werden müssen. Da verschiedene Bakterien auch unterschiedliche optimale Bedingungen und Umsatzgeschwindigkeiten besitzen, ist eine Generalisierung nicht möglich. [Henze et al. 1995]

Cecchi et al. entwickelten ein Stufen-Diffusionsmodell der Vergärung von festen Siedlungsabfällen. Dabei wird festgestellt, dass die Biogasgärung im Allgemeinen über drei Stufen beschrieben werden kann:

- 1) Innerhalb kurzer Zeit (ca. 4 h) werden die im Abfall enthaltenen Stoffe, die von Methanbakterien direkt zu Biogas umgesetzt werden können, vollständig konsumiert (1. Stufe).
- 2) Danach werden die gelösten Stoffe (andere organische Säuren, Zucker, Alkohole etc.) zu Biogas umgesetzt (Stufe 2). Dies geschieht dann bis ca. 16 h nach Vergärungsbeginn.
- 3) Erst danach werden schwerere vergärbare Feststoffe enzymatisch gespalten (Hydrolyse) (Stufe 3).

Für alle drei Stufen wurden unterschiedliche Hydrolysekonstanten bestimmt, die auf dem Diffusionsmodell beruhen. Dabei wird eine Reaktion erster Ordnung für alle drei Stufen zu Grunde gelegt.

[Cecchi et al. 1990]

Die Vorgänge und Konzentrationen innerhalb eines plug-flow-Reaktors werden von Negri et al. beschrieben. Dabei werden komplexe Modelle der Konzentrationen der unterschiedlichen Stoffe innerhalb des Reaktors analysiert. Die Abnahme des Partikeldurchmessers wird hier speziell betrachtet, so dass

die entwickelten Zusammenhänge als Kern-Schrumpf-Modell bezeichnet werden. Die Grundlage für die einzelnen Modellierungen bildet aber immer auch die Reaktion 1. Ordnung.

Das von Terashima und Lin beschriebene Hydrolysestrom-Modell verfeinert die Abhängigkeit von den Substratpartikeln weiter und beschreibt dabei unterschiedliche Ansätze für kubische und kugelförmige Partikel:

$$-\frac{dW}{dt} = 6 \cdot k_s \cdot \rho^{1/3} \cdot X \cdot W^{2/3} \text{ für kubische Partikel} \quad \text{Gleichung 8-16}$$

$$-\frac{dW}{dt} = (35\pi)^{1/3} \cdot k_s \cdot \rho^{1/3} \cdot X \cdot W^{2/3} \text{ für kugelförmige Partikel} \quad \text{Gleichung 8-17}$$

W	Substrattrockenmasse [g <sub>TS</sub> ]
t	Zeit [d]
k <sub>s</sub>	oberflächenbasierte Hydrolysekonstante [(cm/d)/(g <sub>Bakterien</sub> /cm <sup>3</sup> )]
ρ	Substratdichte [g <sub>TS</sub> /cm <sup>3</sup> ]
X	Mikroorganismenkonzentration [g <sub>Bakterien</sub> /cm <sup>3</sup> ]

[Terashima, Lin 2000]

In einer Laboranlage werden dafür sehr gute Ergebnisse erzielt, allerdings ist die Anwendung für praktische Ergebnisse eher schwierig, da die Partikelform und -größe nicht immer bekannt sind. Außerdem sind für verschiedene Stoffe unterschiedliche Hydrolysekonstanten zu bestimmen, was das Modell zusätzlich verkompliziert.

[Terashima, Lin 2000]

Das von Sanders et al. entwickelte Modell basiert ebenfalls auf einer Relation zur Oberfläche. Die Untersuchungen wurden mit Stärke durchgeführt. Das entwickelte Modell geht von einer oberflächenabhängigen Kinetik 1. Ordnung aus:

$$\eta = 1 - \frac{\left(R_0 - \frac{k_{sbk} \cdot t}{\rho}\right)^3}{R_0^3} \quad \text{Gleichung 8-18}$$

η	Abbaugrad [kg/kg]
t	Zeit [d]
k <sub>sbk</sub>	oberflächenbasierte Hydrolysekonstante [kg/m <sup>2</sup> d]
ρ	Substratdichte [kg/m <sup>3</sup> ]
R <sub>0</sub>	Partikelradius zum Zeitpunkt 0 [m] [Sanders et. al 2000]



Weitere Forschungsarbeiten von Vavilin et al. bestätigen hingegen die Contois-Kinetik für eine optimal geführte zweistufige Anlage [Vavilin et al. 2001].

Die Kinetik der Acidogenese folgt bei konstanten Bedingungen dem Monod- bzw. Contois-Modell. Allerdings ist die Reaktion auch abhängig von Wasserstoffpartialdruck, dem pH-Wert, der Substratlöslichkeit und der Bakterienkultur. [Gavala et al. 2003; Henze et al. 1995]

Eine einheitliche Modellierung der Biogasgärung oder wenigstens der Hydrolyse ist aufgrund der Vielzahl der Einflussfaktoren wie Bakterienart, -masse, Temperatur, Substrat, Schwankungen, Inhibition etc. nicht möglich.

### 8.1.2 Modellierungsansatz für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung

Wie in 8.1.1.2 dargestellt, wird die Hydrolysereaktion meist als Funktion 1. Ordnung beschrieben bzw. die Modelle basieren auf einer Reaktion 1. Ordnung. Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit allein von der Substratkonzentration abhängig, d.h. die Hydrolysekonstanten besitzen unabhängig von der Hydrolysedauer den gleichen Wert. Mit fortschreitender Reaktion reduziert sich aber die Substratkonzentration soweit, dass der gleichmäßige Reaktionsbereich verlassen wird und sich die Hydrolysekonstanten ändern.

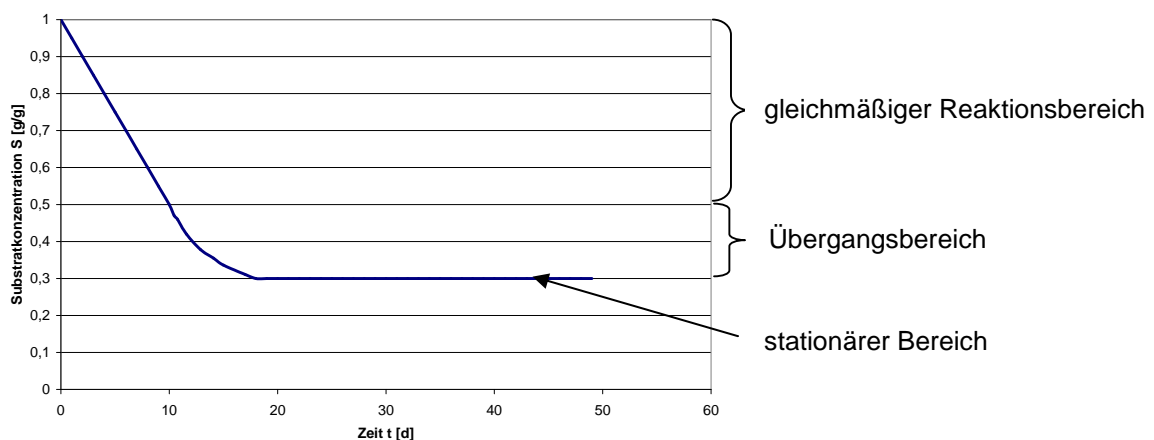


Abbildung 8-1 Beispiel für den Reaktionsverlauf einer biochemischen Reaktion [mod. nach Winkler 2005]

Die allgemeine Gleichung für den biologischen Substratabbau 1. Ordnung lautet:

$$\frac{dS}{dt} = K_h \cdot S \quad \text{Gleichung 8-19}$$

In der integrierten Form kann die Hydrolysekonstante berechnet werden:

$$K_h = \frac{\ln\left(\frac{S_t}{S_0}\right)}{(t_t - t_0)} \quad \text{Gleichung 8-20}$$

$K_h$	Hydrolysekonstante [ $d^{-1}$ ]
$S_t$	Substratkonzentration an Zeitpunkt $t$ [g/l]
$S_0$	Substratkonzentration zum Zeitpunkt 0 (Anfangskonzentration) [g/l]
$t_t$	Zeitpunkt $t$ [d]
$t_0$	Zeitpunkt 0 [d]

### 8.1.3 Bestimmung der Hydrolysekonstanten der Batchversuche

Die Hydrolysekonstante ist eine verweilzeitabhängige Konstante [Eastman, Ferguson 1981]. Zur Bestimmung ist im Batchversuch der Zustand heranzuziehen, bis zu dem die logarithmische Darstellung des Anteils an organisch abbaubarem partikulärem Substrat (APS) sich entweder nicht ändert (stationärer Bereich) oder die Änderungen nicht linear sind (Übergangsbereich). Da die Massenbilanzen aber erst nach 7 Tagen aufgestellt werden können, muss die Bestimmung der zeitabhängigen Hydrolysekonstanten über den CSB erfolgen. Da, wie bereits in 7.1.2 erläutert, zwar die CSB-Konzentration jedoch nicht die Flüssigkeitsmenge jeweils nach 24 h gemessen wurde, ist eine exakte CSB-Bilanz nicht möglich. Wenn man aber davon ausgeht, dass die Maissilage innerhalb der ersten 6 h wassergesättigt ist und innerhalb der ersten 24 h über 80 % der hydrolytischen Massenreduktion stattfinden, kann man über die zu Versuchsende vorhandene Flüssigkeitsmenge und den CSB-Gehalt den CSB-bezogenen Anteils an organisch abbaubarem partikulärem Substrat ( $APS_{CSB}$ ) abschätzen.

Die logarithmische Darstellung des  $AP_{CSB}$  ist für die jeweiligen Verdünnungsmedien im Anhang (Ermittlung gleichmäßiger Reaktionsbereich) dargestellt. Es wird deutlich, dass bei allen drei Verdünnungsmedien der gleichmäßige Reaktionsbereich innerhalb von 24 h durchlaufen wird. In dieser Zeit stellt sich beim Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit der stationäre Bereich, bei den beiden anderen Verdünnungsmedien der Übergangsbereich ein. Wie bereits in 7.1.2 erläutert, ist die Ursache der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit in der anderen Bakteriendichte und –population zu suchen. Daher können die Hydrolysekonstanten nur innerhalb der ersten 24 h ermittelt werden.

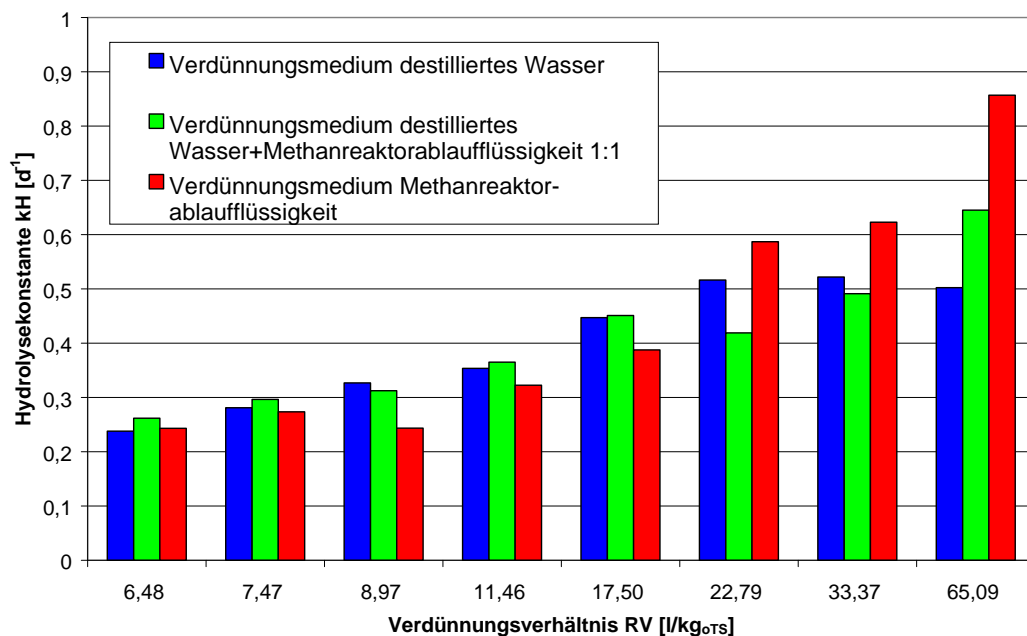


Abbildung 8-2 Hydrolysekonstanten in Abhängigkeit des Verdünnungsverhältnisses nach 24 h [mod. Werte nach Lu 2008-2]

In Abbildung 8-2 sind die ermittelten Hydrolysekonstanten nach 24 h dargestellt. Es wird deutlich, dass die Hydrolysekonstanten mit dem Verdünnungsverhältnis ansteigen.

In Abbildung 8-3 sind die Hydrolysekonstanten auf 1 und 7 Tage bezogen dargestellt. Bei den Batchversuchen wird innerhalb der ersten 24 h der überwiegende Teil des Feststoffes hydrolysiert, daher sollte die Hydrolysekonstante nicht auf 7 Tage bezogen werden, da sie damit als zu gering bestimmt wird. Danach erfolgen aufgrund der Produktinhibition nur noch geringe Abbauvorgänge. Es wird aber deutlich, dass es eine potentielle Abhängigkeit der

Hydrolysekonstanten vom Verdünnungsverhältnis gibt. Diese Abhängigkeit kann aber nur in dem Bereich bis zu einem Verdünnungsverhältnis von ca. 50 l/kg<sub>oTS</sub> bestätigt werden. Für höhere Verdünnungsverhältnisse werden weitere Versuche benötigt, um die Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis zu bestätigen.

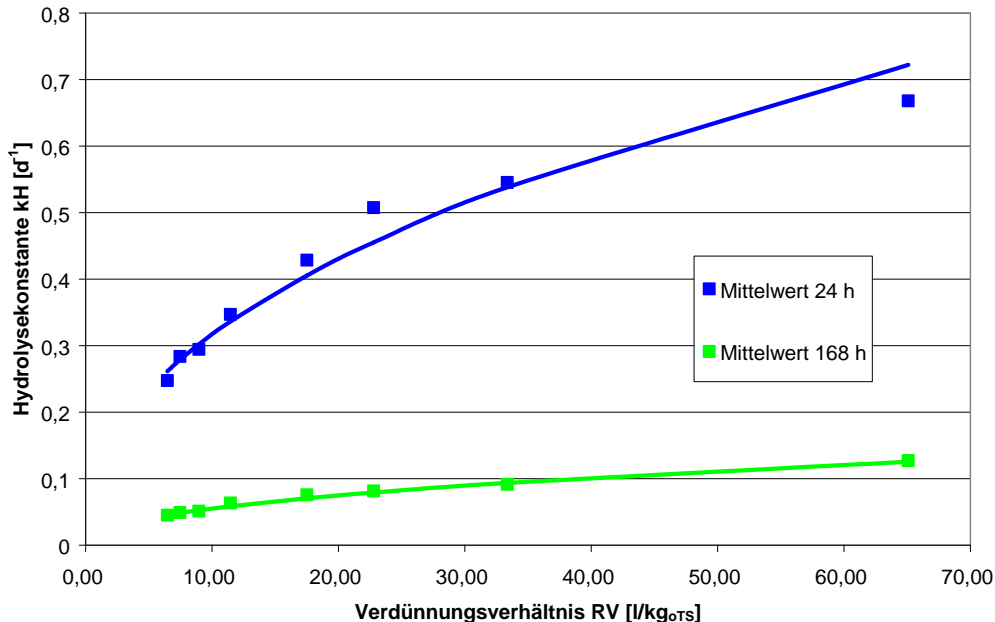


Abbildung 8-3 Hydrolysekonstanten bezogen auf 24 und 168 h [mod. Werte nach Lu 2008-2]

#### 8.1.4 Bestimmung der Hydrolysekonstanten der pseudo-kontinuierlichen Parallelversuche

Der APS<sub>CSB</sub> für die Parallelversuche ist im Anhang dargestellt. Es wird deutlich, dass bis zum 12. Hydrolysetag eine gute Linearität des APS<sub>CSB</sub> besteht, danach beginnt bei vielen Versuchen bereits der Übergangsbereich. Dies deckt sich auch mit früheren Untersuchungen, bei denen ein gleichmäßiger Reaktionsbereich bis zum 10. Tag für Maissilage bestimmt wurde [Winkler 2005].

Die Hydrolysekonstanten werden auf den oTS-Abbau bezogen. Dadurch kann der Vergleich zu den spezifisch hydrolysierten Einzelkomponenten besser gezogen werden. In Abbildung 8-4 sind die Hydrolysekonstanten der einzelnen Versuchsabschnitte dargestellt. Es wird deutlich, dass diese in der Hydrolysezeit bis 12 Tage eine potentielle Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis aufweisen. Die

Hydrolysekonstanten des Versuchsabschnitts 12-18 Tage sind teilweise deutlich niedriger, da der hydrolytische Abbau verringert ist.

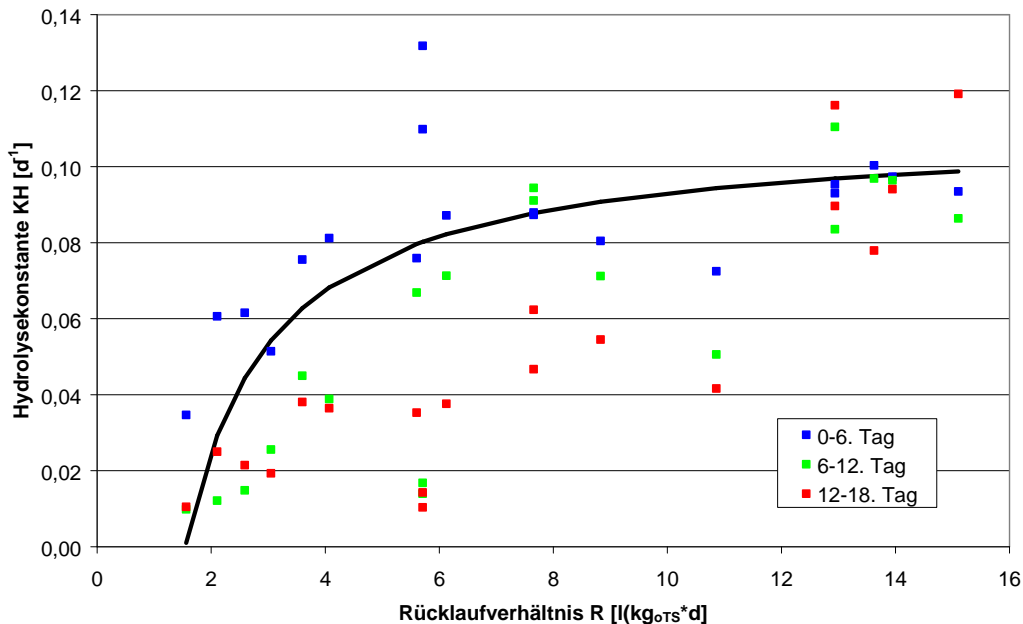


Abbildung 8-4 Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Gesamtabbaugrad oTS für verschiedene Zeitabschnitte

Für den Gesamtabbau ergibt sich die Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten vom Rücklaufverhältnis:

$$K_H = K_{H,\max} - \frac{k}{R} \quad \text{Gleichung 8-21}$$

$K_H$	Hydrolysekonstante [d <sup>-1</sup> ]
$K_{H,\max}$	maximale Hydrolysekonstante [d <sup>-1</sup> ]
$k$	Rücklaufkonstante [kg*d <sup>2</sup> /l]
$R$	Rücklaufverhältnis [l/kg*d]

Bei der Untersuchung der Einzelkomponenten (Abbildungen im Anhang) wird deutlich, dass sich die Hydrolysekonstanten der sehr gut und gut abbaubaren Stoffe ebenfalls nach 12 Hydrolysetagen reduzieren, während die mäßig abbaubaren Stoffe (Cellulose) unverändert sind. Dies macht deutlich, dass die sehr gut und gut abbaubaren Stoffe (Zucker, Stärke, Proteine, Fette, Hemicellulose) nach 12 Tagen Hydrolyse weitestgehend abgebaut sind, während die nur mäßig abbaubare Cellulose wesentlich längere Verweilzeiten benötigt.

Die Hydrolysereaktion für die sehr gut und gut abbaubaren Stoffe ist in den ersten 12 Tagen und die der mäßig abbaubaren Stoffe innerhalb der ersten 18 Tage eine Reaktion erster Ordnung.

Die reaktionskinetischen Parameter der pseudokontinuierlichen Parallelversuche sind in Tabelle 8-1 dargestellt:

Tabelle 8-1 reaktionskinetischen Parameter der pseudokontinuierlichen Parallelversuche

	maximale Hydrolysekonstante $K_{h, \max} [d^{-1}]$	Rücklaufkonstante $k [kg \cdot d^2/l]$
<b>Gesamtabbau oTS</b>	0,11	0,17
<b>Sehr gut abbaubare Stoffe</b>	0,15	0,22
<b>Gut abbaubare Stoffe</b>	0,13	0,20
<b>Mäßig abbaubare Stoffe</b>	0,015	0,028

Aus Tabelle 8-1 wird deutlich, dass die maximale Hydrolysekonstante aber auch die Rücklaufkonstante mit der zunehmenden schwereren Abbaubarkeit sinkt. Die maximalen Hydrolysekonstanten von sehr gut und mäßig abbaubaren Stoffen unterscheiden sich um den Faktor 10, d. h. für den ähnlichen Abbau wird bei den mäßig abbaubaren Stoffen ca. die 10-fache Zeit benötigt. Da bei den sehr gut abbaubaren Stoffen nach ca. 12 Hydrolysetagen der Abbau z. T. weitestgehend abgeschlossen ist, würden dann die mäßig abbaubaren Stoffe (Cellulose) ca. 120 Tage bis zu einem hohen Abbaugrad benötigen, was sich mit den in der Praxis üblichen 100...150 d Verweilzeit deckt.

#### 8.1.5 Bestimmung der Hydrolysekonstanten der pseudo-kontinuierlichen Reihenversuchen

Die Hydrolysekonstanten bezogen auf den oTS-Abbau sowie den Abbau an sehr gut und gut abbaubaren Stoffen sind im Anhang dargestellt, da sie sich relativ wenig voneinander in Bezug auf die Betriebsführung (Parallel-, Gegenstrom-, Gleichstromführung) unterscheiden.

Bei der Betrachtung der Hydrolysekonstanten der mäßig abbaubaren Stoffe in den Reihenversuchen wird aber deutlich, dass diese sich bei der Gegenstrombetriebsweise gegenüber der Parallel- bzw. Gleichstrombetriebs-

weise erhöhen. Insbesondere mit zunehmender Hydrolysedauer steigen hier die Hydrolysekonstanten sogar an, was bedeutet, dass die Hydrolysegeschwindigkeit zunimmt. Wie bereits in 7.3 ausgeführt, begünstigt der höhere pH-Wert in der Gesamtreaktion offensichtlich den Abbau der mäßig abbaubaren Stoffe (Cellulose). Außerdem fehlt nach dem Abbau der sehr gut und gut abbaubaren Stoffe den hydrolytischen Bakterien die Nahrungsgrundlage, so dass hier vermehrt auch mäßig abbaubare Stoffe hydrolysiert werden.

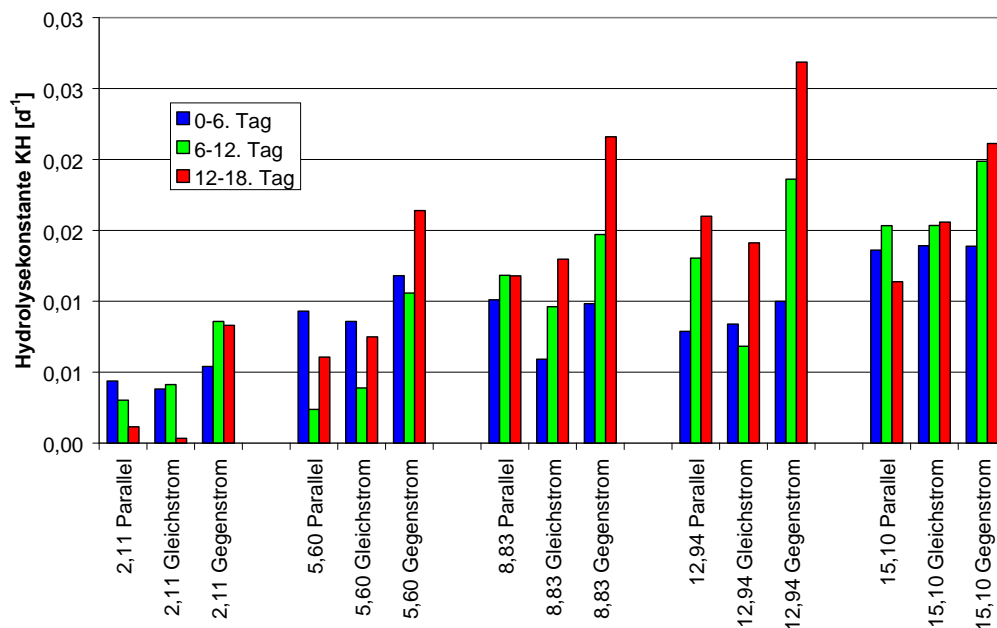


Abbildung 8-5 Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Gesamtabbaugrad mäßig abbaubarer Stoffe (MA) für verschiedene Betriebsweisen

### 8.1.6 Auswertung der Hydrolysekonstanten

Beim Vergleich der Hydrolysekonstanten von Batchversuch zu den pseudokontinuierlichen Parallelversuchen wird deutlich, dass die Hydrolysekonstanten der pseudokontinuierlichen Versuche deutlich unter denen der Batchversuche liegen. In Abbildung 8-6 sind die Hydrolysekonstanten nach 24 h dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Batchversuche (bezogen auf den 1. Hydrolysetag) mit deutlich höheren Flüssigkeitsraten betrieben wurden als die pseudokontinuierlichen Versuche. Ein direkter Vergleich ist aber möglich, wobei die Hydrolysekonstanten der Batchversuche das ca. 2,5 fache der pseudokontinuierlichen Versuche betragen.

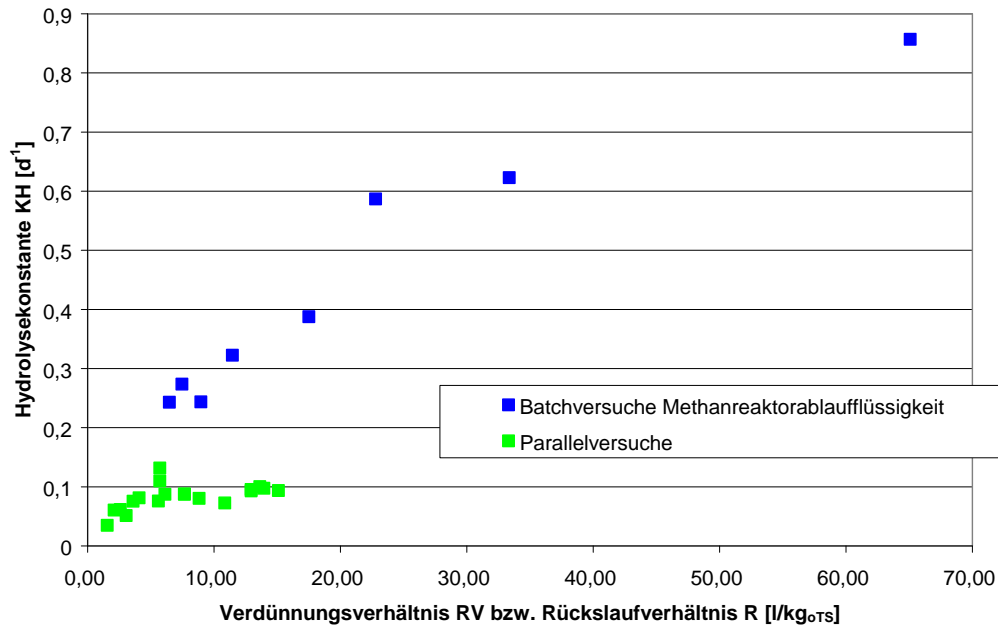


Abbildung 8-6 Vergleich der Hydrolysekonstanten aus den Batchversuchen und Parallelversuchen nach 24 h

Betrachtet man jedoch die Ergebnisse nach 6 Hydrolysetagen (Ende erster Versuchsabschnitt) ändern sich die Ergebnisse deutlich. Durch die längere Hydrolysezeit sinken die Hydrolysekonstanten der Batchversuche und die Rücklaufmenge der pseudokontinuierlichen Versuche erhöht sich. Damit gleichen sich die Hydrolysekonstanten weitestgehend an (siehe Anhang). Bei noch längerer Hydrolysezeit verschieben sich die Ergebnisse weiter.

Für einen guten Vergleich können daher nur die Hydrolysekonstanten nach 24 h (1 Tag) herangezogen werden. Die Hydrolysekonstanten sind in den Batchversuchen daher höher, weil die Durchmischung eine völlig andere ist. Wie bereits ausgeführt, ist die CSB-Ausbeute in den Batchversuchen und in den ersten Tagen der pseudokontinuierlichen Parallelversuche deutlich vom oTS-Gehalt der Flüssigkeit abhängig. Da aber in der Perkolation durch die Flüssigkeitsführung das Hydrolysat immer wieder über dem Hydrolysefestbett perkoliert wird, wird hier ein Teil der partikulären Feststoffe ausgefiltert bzw. gar nicht erst im Hydrolysat suspendiert. Daher ist der Austrag an CSB und damit die Hydrolysekonstante am ersten Hydrolysetag deutlich geringer als bei den Batchversuchen. Da die Feinpartikel aber während der weiteren Perkolation biochemisch weiter umgesetzt bzw. z. T. auch wieder ausgeschwämmt werden, erhöht sich der CSB-Austrag in den pseudokontinuierlichen Versuchen während



der Hydrolysezeit weiter, während die CSB-Konzentration bei den Batchversuchen nahezu gleich bleibt.

In der Literatur werden verschiedene Hydrolysekonstanten für diverse Einsatzstoffe angegeben [Christ et al. 2000; Liebertrau et al. 2003; Tidden 2003; Winkler 2005]. Eine Auswahl ist in Tabelle 8-2 dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der pseudokontinuierlichen Parallelversuche dieser Arbeit wurden ähnliche Werte erzielt, so dass für den Gesamtabbaugrad die Betriebsweise als Nass- bzw. Trockenvergärungsanlage nicht ausschlaggebend ist. Insbesondere die mit einer baugleichen Anlage erzielten Ergebnisse von Winkler [Winkler 2005] konnten bestätigt werden.

Tabelle 8-2 Hydrolysekonstanten [mod. Tabelle nach Winkler 2005]

Stoffgruppe	$k_{\text{allgemein}}$ [d <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{Kohlenhydrate}}$ [d <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{Fette}}$ [d <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{Eiweiße}}$ [d <sup>-1</sup> ]	Reaktortyp	Literaturquelle
Abwasserinhaltsstoffe	0,02...2,0				k. A.	Kunst 2005
Bioabfall	0,01...0,11	0,08...0,14	0,02...0,13	0,05...0,13	k. A.	Tidden 2003
Bioabfall		0,025...0,2	0,005...0,01	0,015...0,075	Batch	Christ et al. 2000
Obstschalen		0,045	0,010	0,02	Batch	Christ et al. 2000
Brot		0,029	0,01	0,016	Batch	Christ et al. 2000
Fleisch		-	0,005	0,075	Batch	Christ et al. 2000
Nüsse		0,032	0,020	0,008	Batch	Christ et al. 2000
Grundprozess	0,15				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Bioabfall 1	0,15				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Cellulose	0,02				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Stärke	0,25				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Fett	0,02				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Eiweiß	0,41				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Küchenabfälle	0,32				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Abfall	0,35				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Bioabfall 2	0,14				k. A.	Liebertrau et al. 2003
Maissilage	0,066...0,123	0,147...0,267 SGA; 0,039...0,121 GA; 0,003...0,047 MA			Perkolator	Winkler 2005
Marktabfälle	0,201...0,401	0,261...1,286 SGA; 0,057...0,334 GA; 0,010...0,334 MA			Perkolator	Winkler 2005
eigene Untersuchungen	0,01...0,14	0,005...0,46 SGA; 0,005...0,16 GA; 0,0005...0,023 MA			Perkolator	-

## 8.2 Praktische Umsetzung des Verfahrens

Das Verfahren wurde großtechnisch von der Fa. GICON umgesetzt. Dabei konnten einige Erkenntnisse der Laborversuche, wie z. B. die Steigerung der CSB-Ausbeute in der Hydrolyse bei steigenden Rücklaufverhältnissen, bestätigt werden. Allerdings war die CSB-Ausbeute im Hydrolysat meist geringer als in den Versuchen aus dieser Arbeit, was weitestgehend auf eine verstärkte Methanbildung in der Hydrolyse zurückgeführt wurde. Dieser Effekt wird mehrere Ursachen haben, die teilweise im scale-up und teilweise in veränderten Bedingungen zu suchen sind.

Einer der größten Unterschiede zwischen Laborversuchen und industrieller Anlage ist die Durchströmung des Hydrolysefestbettes. Während in den Laborversuchen, wie in 7.2.1 beschrieben, das Hydrolysat innerhalb weniger Minuten aus dem Festbett tropfte und somit Hydrolysegas in die Poren eindringen konnte, ist in der industriellen Anlage der Abtrenneffekt des Hydrolysates vom Hydrolysefeststoff deutlich schlechter. Das Festbett wird so nachteilig durchströmt, dass es während der Hydrolysezeit fluidisiert und eine schlammige Masse bildet, durch die die Flüssigkeit hindurchgedrückt wird. Nach dem Ausschalten der Perkulationspumpen reduziert sich die Festbetthöhe um ca. 10...20 %. Für ca. 6...12 h fließt eine größere Menge Flüssigkeit aus dem Festbett. Aufgrund dieses Aufstaus kann kein Gas aus dem Gasraum über dem Festbett in dieses eindringen, so dass im Inneren eine anaerobe Atmosphäre und ein sehr hoher Wassergehalt herrschen, die eine Methanbildung begünstigen [Eder, Schulz 2006].

Die Flüssigkeit in der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsanlage wird, im Labor wie in der Industrieanlage, im Kreislauf gefahren. Im Labor reduziert sich die Flüssigkeitsmenge durch Probenahme, Verdunstungseffekte etc. Diese Verluste werden vor Versuchsbeginn mit Frischwasser ausgeglichen, so dass der Salzgehalt der Flüssigkeit relativ gering ist. In der Industrieanlage sind die Flüssigkeitsverluste aber, relativ gesehen, deutlich geringer, so dass hier eine Aufsalzung der Flüssigkeit stattfindet. Gleichzeitig mit der Aufsalzung steigt der TAC an, so dass die pH-Pufferung deutlich erhöht wird und somit der pH-Wert in der Hydrolyse bei gleicher Säurekonzentration nicht mehr so stark absinkt (siehe

7.5.2). Die höheren pH-Werte in der Hydrolyse begünstigen ebenfalls die Methanbildung.

Methanbakterien haften sich entweder an Schlammflocken an oder liegen als Einzelorganismen bzw. Bakterienhaufwerke in der Flüssigkeit vor. In der Laboranlage wurde der aus dem Methanreaktor ausgetragene Schlamm durch Sedimentation weitestgehend abgeschieden, so dass die Methanreaktorablaufflüssigkeit nur eine geringe Bakterienpopulation aufwies. In der Industrieanlage hingegen gibt es eine intensive Durchmischung der Methanreaktorablaufflüssigkeit, so dass eine größere Bakterienmenge in die Hydrolyse eingetragen wird. Außerdem verfügt die Industrieanlage über jeweils nur ein Becken für Hydrolysat und Methanreaktorablaufflüssigkeit. Aus diesen Sammelbecken werden dann alle Perkolatoren versorgt. Somit kommt es zu einer intensiven Vermischung der Flüssigkeiten der einzelnen Perkolatoren, was ebenfalls zur Erhöhung der Methanbakterienpopulation führt.

In der Praxis werden Rücklaufverhältnisse von ca. 3...4 l/kg<sub>oTS</sub>\*d eingestellt. Diese sind nicht im optimalen Bereich für die Hydrolyse. Aufgrund von verfahrenstechnischen Vorgaben und ökonomischen Überlegungen ist allerdings eine höhere Rücklaufrate nicht möglich.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass durch die Bau- und Betriebsart der Industrieanlage die Methanerzeugung in der Hydrolyse begünstigt wird, was zum Effekt hat, dass ein Teil des Biogases bereits in der Perkolation erzeugt wird. Wenn dieser Teil nicht aufgefangen und genutzt oder die Anlagen- und Betriebsart nicht umgestellt wird, reduziert sich damit die Gesamtmethanausbeute der Einsatzstoffe. Die durch das mit dem Hydrolysegas in die Umwelt gelangenden Methanemissionen haben in diesem Fall negative ökonomische und ökologische Auswirkungen.

### **8.3 Ökonomische Abschätzung der Einzeleffekte**

Die Kosten einer Biogasanlage unterteilen sich in Fixkosten und variable Kosten. Beide Kostenarten sind von den eingesetzten Substraten, der Biogastechnik, der Betriebsorganisation u. a. Faktoren abhängig.

Die Fixkosten der Anlage werden größtenteils durch das Materiallager, den Biogasreaktor, das BHKW und die Gärrestlagerung; die variablen Kosten durch Substrat, Substrattransport, Lohn, Eigenenergieverbrauch etc. bestimmt [Keymer, Reinhold 2006].

Der deutliche Kostenunterschied zwischen der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsanlage und einer klassischen Nassvergärungsanlage liegt in der Fermentergröße, die u. a. über die Verweilzeit bestimmt wird. Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass die spezifischen Kosten pro  $\text{m}^3$  Fermentervolumen für eine Nassvergärungsanlage und eine Trocken-Nass-Vergärung gleich sind.

In klassischen Vergärungsanlagen liegt die Verweilzeit bei effektiven Biogasanlagen zwischen 100...200 Tagen [FNR 2010]. Bezogen auf Maissilage mit einem durchschnittlichen TS-Gehalt von 35 % beträgt die Raumbeladung von effektiven Anlagen zwischen  $1,8...3,5 \text{ kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Beim Trocken-Nass-Vergärungsverfahren werden neben den Perkolatoren auch der Methanreaktor und die Speicher zur Berechnung der Raumbeladung herangezogen. Diese liegt dann bei ca.  $4,2 \text{ kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3\text{d}$  und ist somit fast doppelt so hoch wie bei klassischen Vergärungsanlagen.

Betrachtet man differenziert den Kostenvorteil für Maissilage und Bioabfall (Beispielsubstrat Speisereste), der sich durch die effektivere Technik ergibt, werden für die Festkosten für Fermenter und die Peripherietechnik unabhängig vom Substrat ca.  $4,16 \text{ €/t}_{\text{FM}}$  angesetzt [Keymer, Reinhold 2006]. Für die Trocken-Nass-Vergärungsanlage ergibt sich somit ein Kostenvorteil von  $2,08 \text{ €/t}_{\text{FM}}$ . Bezogen auf die Gesamtkosten für die Vergärung von  $50,84 \text{ €/t}_{\text{FM}}$  für Maissilage und  $29,21 \text{ €/t}_{\text{FM}}$  hygienisierte Speiseabfälle [Keymer, Reinhold 2006] ergibt sich ein Kostenvorteil von 4,1 bzw. 7,1 %.

Man muss davon ausgehend, dass, aufgrund der geringeren Verweilzeit, sich die Gasausbeute bezogen auf die Ausbeute bei klassischen Vergärungsanlagen ebenfalls verringert. Bezogen auf einen Gaserlös von  $60,20 \text{ €/t}_{\text{FM}}$  für Maissilage und  $43,96 \text{ €/t}_{\text{FM}}$  für Speiseabfälle [Keymer, Reinhold 2006] ergibt sich eine maximale Gasertragsminderung von 3,46 % für Maissilage bzw. 4,73 % für Speiseabfälle.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Kostenvorteile der Trocken-Nass-Vergärung im Bezug auf die Fermentertechnik gering sind und schon bei einer kleinen Minderung des Gesamtgasertrages durch die geringere Verweilzeit der Kostenvorteil vernichtet wird. Der Vorteil der Trocken-Nass-Vergärung ist allerdings im Abfallbereich größer als im NaWaRo-Bereich. Betrachtet man sogenannte soft-facts wie z. B. Robustheit, Prozessstabilität, Einfluss von Störstoffen etc. noch mit, erhöhen sich im Abfallbereich die Vorteile der Trocken-Nass-Vergärung, im NaWaRo-Bereich dagegen ist keine effektive Erhöhung festzustellen.

Den größten Einfluss auf die CSB- und damit die Methanausbeute beim zweistufigen Trocken-Nass-Verfahren hat das Rücklaufverhältnis  $R$ , welches wiederum den Eigenenergieverbrauch der Anlage beeinflusst. Auf die Unterschiede in der Pumpen- und Rohrleitungsdimensionierung durch eine Veränderung des Rücklaufverhältnisses wird hier nicht eingegangen, da diese marginal sind.

Der Leistungsbedarf einer Pumpe berechnet sich folgendermaßen:

$$P = \frac{\rho \cdot Q \cdot g \cdot H}{\eta} \quad \text{Gleichung 8-22}$$

$P$	Leistungsbedarf der Pumpe [kW]
$\rho$	Dichte des zu fördernden Mediums [kg/dm <sup>3</sup> ]
$Q$	Durchfluss [m <sup>3</sup> /h]
$g$	Normalfallbeschleunigung [m/s <sup>2</sup> ]
$H$	Förderhöhe [m]
	Wirkungsgrad [-]

Unter der Annahme einer konstanten Förderung kann die Gleichung reduziert werden:

$$P = p_{\eta} \cdot Q \quad \text{Gleichung 8-23}$$

$P$	Leistungsbedarf der Pumpe [kW]
$p$	wirksamer Förderdruck [Pa]
$Q$	Durchfluss [m <sup>3</sup> /h]

Der Durchfluss ist direkt abhängig vom Rücklaufverhältnis. Daraus ergibt sich ein massebezogener Energiebedarf bei 18 d Verweilzeit von:

$$E = p_{\eta} \cdot \tau \cdot R$$

Gleichung 8-24

E	rücklaufbezogene Energie [kWh/t <sub>oTS</sub> (18d)]
p	wirksamer Förderdruck [Pa]
τ	Gesamtverweilzeit Feststoff [d]
R	Rücklaufverhältnis [l/kg <sub>oTS</sub> *d]

Die für die Flächenberieselung häufig genutzten feinverstäubenden Düsen haben den Vorteil, dass sie ein gleichmäßiges Sprühbild besitzen, nachteilig wirkt sich aber der benötigte Vordruck von ca. 2 bar aus. Dadurch muss die Pumpe einen Druck von mindestens 3 bar erzeugen. Weiterhin ist zu beachten, dass neben dem Energieverbrauch der Rücklaufpumpe auch der Energieverbrauch der Beschickungspumpe für den Methanreaktor vom Rücklaufverhältnis abhängig ist. Der Energieverbrauch der Perkulationspumpe hingegen ist unabhängig vom Rücklaufverhältnis. Gleichzeitig kann, unter der Vorraussetzung das aus 1 kg CSB 0,35 m<sup>3</sup> Methan gebildet werden können und der elektrische Wirkungsgrad des BHKW 35 % beträgt, eine Energieverlustkurve durch den nicht maximierten Abbau berechnet werden.

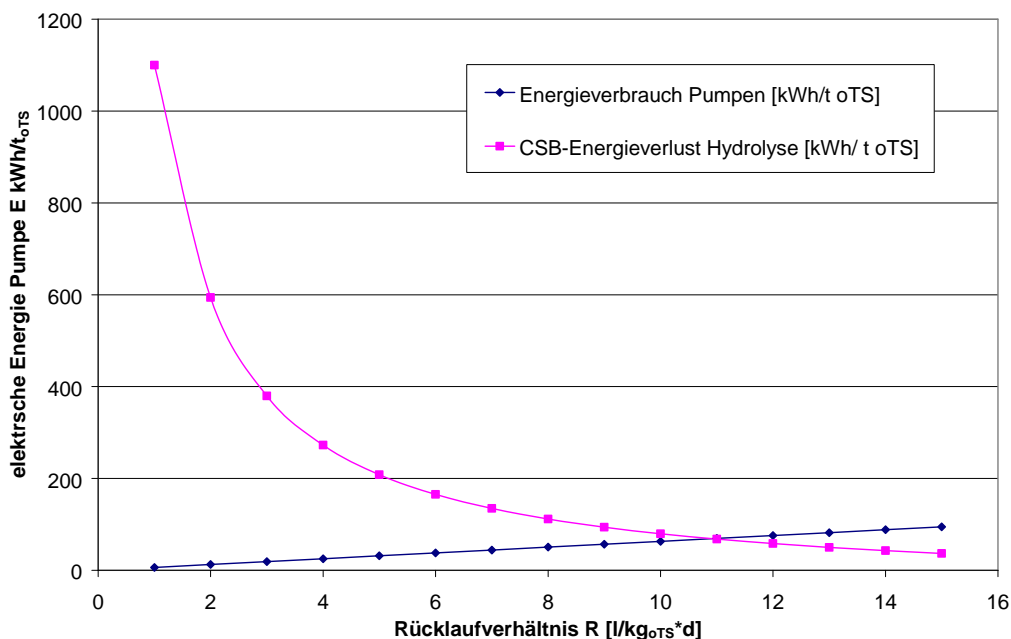


Abbildung 8-7 Energieverbrauch Pumpen und CSB-Energieverlust in der Hydrolyse

Wie sehr gut zu erkennen ist, schneiden sich beide Kurven bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 11 l/kg<sub>oTS</sub>\*d, so dass unterhalb dieses Wertes zu hohe Verluste durch zu geringe Gasausbeuten entstehen, oberhalb dieses Wertes die höhere Gasausbeute durch die steigenden Energiekosten substituiert werden.

Aus der Darstellung bzw. den Berechnungen können folgende Bedingungen für den Einsatz des Verfahrens definiert werden:

Bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 11 l/kg<sub>oTS</sub>\*d belaufen sich die Energieverluste bei Maissilage an nicht hydrolysierten CSB auf ca. 3 % des möglichen Gesamtenergieaustrages. Bei Rücklaufverhältnissen über 6 l/kg<sub>oTS</sub>\*d sind Verluste unter 3,5 % zu verzeichnen, so dass die Reduktion der Anlagengröße sich amortisiert (siehe obige Berechnung). Für Maissilage ist für den wirtschaftlicher Betrieb somit der Bereich von Rücklaufverhältnis 6...10 l/kg<sub>oTS</sub>\*d gesetzt.

Die Verteilung des Perkolates über dem Hydrolysefestbett sollte mit Niederdruckdüsen erfolgen. Feinverstäubende Hochdruckdüsen benötigen einen deutlich höheren Vordruck, wodurch sich der Energieverbrauch der Pumpe deutlich erhöht. Da eine Feinverstäubung des Hydrolysates gar nicht nötig ist, wird der Einsatz von Pralltellerdüsen vorgeschlagen.

Der Energieverbrauch der Anlage ist, ebenso wie der CSB-Energieverlust, von der Verweilzeit des Substrates abhängig. Eine Reduzierung der Hydrolysezeit senkt zwar einerseits die Energiekosten, andererseits steigen damit aber auch die CSB-Verluste durch den Energieaustrag im Gärrest.

Für Bioabfall können andere Randbedingungen als für NaWaRo's eingehalten werden. Einerseits wirkt sich die Reduktion der Anlagengröße bei der Abfallvergärung etwas stärker auf die Wirtschaftlichkeit aus, andererseits kann man bei gut abbaubaren Abfällen auch mit einer geringeren Verweilzeit höhere CSB-Ausbeuten erwarten [Winkler 2005]. Somit kann die Gesamtverweilzeit reduziert und damit das Rücklaufverhältnis erhöht werden, um die Ökonomie zu optimieren.



#### **8.4 Abschätzung der Nachhaltigkeit des Verfahrens**

Zur Nachhaltigkeit der Biogasproduktion bzw. zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen und regenerativen Energien wurden mehrere Betrachtungen von verschiedenen Autoren angestellt [Steger 2004; Frede 2010; Hundt 2010]. Die dort durchgeführten Untersuchungen und Bewertungsmodelle sollen hier nicht wiederholt werden, sondern es erfolgt eine wertungsfreie Zusammenfassung. Die unterschiedlichen Vergärungsverfahren haben dabei nur geringe Unterschiede in der Nachhaltigkeit, so dass hier wenige klare Vorteile erkennbar sind. Daher beziehen sich die Abschätzungen auf die Biogasnutzung von Abfällen allgemein.

Die Nachhaltigkeit wird im Allgemeinen durch das Drei-Säulen-Modell der ökologischen, ökonomischen und sozialen Nachhaltigkeit definiert.

Durch die Nutzung von regenerativen Energien werden die fossilen Energieträger geschont und der CO<sub>2</sub>-Ausstoß verringert. Die Erzeugung von Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen kann somit im Allgemeinen als ökologisch nachhaltig angesehen werden, obwohl die Betrachtung differenziert werden muss [Hundt 2010]. Im Rahmen der ökologischen Nachhaltigkeit ist die Biogastechnik durch die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen als klimaneutral einzuschätzen [Hundt 2010]. Allerdings ist bei der ökologischen Nachhaltigkeit neben dem Klimaschutz auch der Erhalt der Artenvielfalt und die Pflege von Kultur- und Landschaftsräumen in ihrer ursprünglichen Form zu betrachten. In dieser Betrachtung reduziert sich die Nachhaltigkeit der Biogastechnik, da meist schnellwachsende Monokulturen (z. B. Mais oder Roggen) für die Biogastechnik eingesetzt werden und damit die Artenvielfalt deutlich reduziert wird [NABU 2011; BfN 2010; BUND 2011]. Die Nutzung von Material aus ökologisch nachhaltig bewirtschafteten Gebieten, wie z. B. Gras und Landschaftspflegematerial, erfolgt nur in wenigen Anlagen [DGFZ 2011]. Ökologisch nachhaltiger hingegen ist die Vergärung von Abfällen (z. B. Bioabfälle, Produktionsreste etc.) und Reststoffen (z. B. Gülle, Mist etc), da dort keine spezifisch dafür angebauten Rohstoffe verbraucht werden [Frede 2010].

Ein weiterer Vorteil der Vergärung von Gülle ist, dass die Stickstoffverluste minimiert, die Methanemissionen verringert und die Pflanzenverträglichkeit erhöht werden [Eder, Schulz 2006].

Durch die Vergärung von Abfällen und landwirtschaftlichen bzw. industriellen Reststoffen wird ein großes Energiepotential genutzt, welches ansonsten durch aerobe Abbauvorgänge ungenutzt bliebe. Die Rückführung von biologisch stabilisiertem Material in die Landwirtschaft verbessert die Humusbilanz des Bodens und beugt einer Versäuerung des Bodens durch biologische Abbauvorgänge vor [Eder, Schulz 2006].

Die ökonomische Nachhaltigkeit ist durch die Schließung von dauerhaften Wirtschaftskreisläufen durch die Biogastechnik gegeben. Für nachwachsende Rohstoffe und landwirtschaftliche Reststoffe erfolgt die Erzeugung des Biogasrohstoffs in der Landwirtschaft, welches in der Biogasanlage verarbeitet und als Reststoff wieder in die Landwirtschaft eingesetzt wird. Damit schließt sich ein ländlicher Wertschöpfungskreislauf.

Die Erzeugung von Abfall hingegen ist ein Urproblem der Menschheit. Die Nutzung des Energiepotentials aus dem immer neu produzierten Rohstoff ist die ökonomische Basis für die Biogaserzeugung aus Abfällen, so dass rohstofflich nicht nutzbare Stoffe weiterverwertet werden.

Vom Grunde her ist Biogas ein flexibel einsetzbarer, speicherbarer Rohstoff. Derzeit wird Biogas aber noch häufig in BHKW verstromt, wobei die sinnvolle Wärmenutzung aufgrund der räumlichen Lage meist schwierig ist. Eine Netzeinspeisung von aufbereitetem Biogas wurde 2010 nur bei unter 10 % des produzierten Biogases praktiziert [Drausnigg 2011]. Durch die Netzeinspeisung erschließen sich neue, ökonomisch sinnvolle Nutzungsmöglichkeiten als Erdgasersatz (z. B. Kraftstoff, Vor-Ort-BHKW etc), womit die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern weiter reduziert wird. Dafür werden die bereits vorhandenen Transportwege für Erdgas genutzt, so dass eine Neuinvestition nur in die Aufbereitungstechnik nötig ist.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der Biogastechnik ist die Produktion von Dünger durch den Gärrest, da praktisch alle Spurenelemente und alle Nährstoffe (bis auf Stickstoff, der sich zu geringen Teilen als Ammoniak verflüchtigt) im Gärrest erhalten werden [Eder, Schulz 2006]. Innerhalb eines Jahres haben sich

seit Juni 2010 die Mineraldüngerpreise nahezu verdoppelt [LZ 2011]. Durch den Einsatz von Gärrest als organischen Dünger wäre die Landwirtschaft von solchen Preisentwicklungen nahezu unabhängig.

Bei Einsatz von NaWaRo's ist der Betrieb einer Biogasanlage ökonomisch abhängig von der Preisentwicklung dieser Einsatzstoffe. Da sich der Preis einer Ware immer nach Angebot und Nachfrage richtet und das Angebot stark witterungsabhängig ist, kann bei gleichbleibender Nachfrage (die Biogasanlagen benötigen generell eine fixe Menge NaWaRo's) der Preis stark ansteigen, was den Betrieb unwirtschaftlich machen kann. Durch die Lagerung in Silos ist eine gewisse Vorratshaltung von NaWaRo's über Jahre möglich, allerdings kann schon eine Missernte den Preis für landwirtschaftliche Produkte stark beeinflussen. Allerdings ist gerade für Biogasanlagen aufgrund der Transportkosten meist nur ein regional begrenzter Einzugsbereich möglich, so dass der Preis regional bestimmt wird [Mühlhoff 2008].

Weitestgehend unabhängig von der Preisentwicklung der Inputstoffe sind Vergärungsanlagen, welche Abfälle verarbeiten, da dort die Angebotsmengen nicht an den landwirtschaftlichen Ertrag gekoppelt sind. Daher können Abfall-Biogasanlagen als ökonomisch nachhaltiger bezeichnet werden.

Die ungenügende Nutzung von Wärme trägt zur Minderung der ökonomischen Nachhaltigkeit der Biogasanlagen bei. Daher sind Konzepte zur Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz ökonomisch nachhaltiger als die übliche BHKW-Lösung [Hundt 2010].

Durch die Produktion von Biogas im ländlichen Raum und die Nutzung von Elektroenergie im gesamten Siedlungsraum ist auch die soziale Nachhaltigkeit gegeben. Durch die Erschließung einer neuen, attraktiven Einkommensquelle für die Landwirtschaft wird die Abhängigkeit von Agrarsubventionen und –preisen reduziert. Dadurch werden Arbeitsplätze auf dem Land erhalten bzw. neu geschaffen.

Die soziale Nachhaltigkeit kann durch die Geruchsproblematik, gesteigerten Straßenverkehr und zusätzlichen Lärm verringert werden.

Das spezielle zweistufige Trocken-Nass-Verfahren unterscheidet sich von den üblicherweise eingesetzten Nassverfahren durch die verbesserte

Einsatzmöglichkeit von Abfällen und die Biogasausbeute. Aufgrund der beschriebenen Verfahrenstechnik können feste, schüttfähige Abfälle einfacher und effektiver in der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärung eingesetzt werden. Damit ist die Nutzung dieser Stoffströme, die bisher vielfach energetisch negativ aerob umgesetzt werden, ökonomisch sinnvoller, was den Einsatz dieser Materialien für die Biogaserzeugung und somit die Nutzung des Energiepotentials präferiert und die Nachhaltigkeit des Verfahrens steigert.

Derzeit übliche Nassvergärungsanlagen schließen nachwachsende Rohstoffe aufgrund ihrer extrem langen Verweilzeit deutlich besser auf als das zweistufige Trocken-Nass-Vergärungsverfahren. Damit wird das Gaspotential der NaWaRo's fast vollständig genutzt und der Energieertrag, welcher pro Hektar landwirtschaftliche Fläche produziert werden kann, etwas erhöht. Somit ist die Nachhaltigkeit im Sinne der nachwachsenden Rohstoffe beim zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahren etwas reduziert.

### **8.5 Auswertung der Hypothesen**

Die meisten der Wirkhypothesen, welche in 3.5.4 aufgestellt wurden, konnten bestätigt werden.

Über den stoffspezifischen Aufschluss wurde nachgewiesen, dass die Zellinhaltsstoffe und die Hemicellulosen sehr gut, die Cellulose aber nur mäßig abgebaut wurden. Damit ist die Abbaugeschwindigkeit der limitierende Faktor für die enzymatische Hydrolyse. (Hypothese I)

In allen Versuchen konnte festgestellt werden, dass sich höhere Verdünnungsraten bzw. hohe Rücklaufverhältnisse und somit geringe Hydrolyseproduktkonzentrationen im Hydrolysat positiv auf den enzymatischen Abbau auswirken. (Hypothese II)

Es konnte nicht nachgewiesen werden, dass die Abführung von Bakterienmasse und somit die Reduzierung der Enzymkonzentration durch den Rücklauf einen Einfluss auf die Hydrolyse hat. Bei der Mehrfachnutzung von Hydrolysat aus der ersten Phase der Hydrolyse wurde eine Reduzierung des Umsatzes beobachtet. Bei der Nutzung des Hydrolysates aus der dritten Phase, konnte eine Steigerung des Umsatzes an Cellulose festgestellt werden. (Hypothese III)

Ein optimaler pH-Wert konnte nicht gefunden sondern nur eingegrenzt werden, da sich dieser durch biologische Vorgänge ständig verändert. Der pH-Wert-Bereich von ca. 6...7 ist optimal für die Ausbeute an organischen Stoffen im Hydrolysat beim zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahren. (Hypothese IV und VII)

Die Benetzung der Feststoffe mit Flüssigkeit sollte optimal gestaltet werden, da durch eine zu große Benetzung (Nassvergärung) sich in der Hydrolyse streng aerobe Verhältnisse ausbilden, die die Methanbildung in der Hydrolyse begünstigen. (Hypothese V)

Das pH-Puffervermögen des Hydrolysates hat einen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz und die Methanbildung in der Hydrolyse. (Hypothese VI)

## **9 Fazit der durchgeführten Versuche und Ausblick**

In der Gesamtbetrachtung aller durchgeführten Untersuchungen können mehrere grundsätzliche Phänomene beschrieben werden:

Bei der Hydrolyse werden verschiedene organische Stoffe gebildet. Ein Teil dieser Substanzen kann dabei den Hydrolyseprozess hemmen und gänzlich zum Erliegen bringen. Davon sind beide Teilprozesse der Hydrolyse, die eigentliche Hydrolyse und die Acidogenese, betroffen. Die Reduzierung der Hydrolysegeschwindigkeit wird offensichtlich durch eine teilreversible Inhibierung der beteiligten Enzyme verursacht und wirkt dabei unspezifisch. Alle Einzelkomponenten des Einsatzstoffes Maissilage sind davon betroffen. Welches Produkt die Hemmung auslöst, konnte nicht näher spezifiziert werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Hemmung durch zu hohe Konzentration an undissoziierten organischen Säuren ausgelöst wird. Wird die Säurekonzentration reduziert, wirken die Enzyme weiter, allerdings ist die Gesamtaktivität eingeschränkt, so dass der Gesamtabbau geringer ist als bei weniger inhibierten Hydrolysereaktionen.

Der pH-Wert im Hydrolysereaktor beeinflusst den Vergärungsprozess entscheidend. Einerseits sind zu niedrige pH-Werte ungünstig für die enzymatischen Prozesse in der Hydrolyse, so dass der Hydrolyseprozess gehemmt wird. Hohe pH-Werte hingegen steigern die Reaktionsgeschwindigkeit insbesondere für mäßig abbaubare Substanzen (Cellulose). Jedoch werden die Bedingungen für andere, weitergehend abbauende Mikroorganismen, die die Hydrolyseprodukte aerob und anaerob reduzieren, ebenfalls verbessert. Dadurch kommt es zu einem Energieverlust im Hydrolysereaktor und die Gesamtenergiebilanz wird deutlich ungünstiger. Somit sind pH-Werte von 6...7 ideal für die Hydrolyse.

Wichtig für den chemischen Energieaustausch aus der Hydrolyse durch das Hydrolysat ist, dass die Flüssigkeiten relativ schnell abgeführt werden. Damit werden einerseits hydrolysierte Feinanteile (z. B. Stärke) dem Hydrolysesystem entzogen und können im Methanreaktor zu Biogas umgesetzt werden, andererseits bewirkt der reversierende Flüssigkeitskreislauf über das Festbett

eine Filterwirkung, so dass teilweise Substanzen mit dem Gärrest ausgetragen werden, die bereits vorher in der Flüssigkeit suspendiert waren.

Die schnelle Durchströmung des Perkolators bewirkt eine Durchdringung des Feststoffbettes mit Hydrolysegas. Je nach Zusammensetzung kann damit der Stoffwechsel der fakultativ aerob lebenden, acidogenen Bakterien erhöht werden, was zu einer Steigerung des Abbaugrades in der Hydrolyse führen kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein günstiger pH-Wert, ein hohes Rücklaufverhältnis und eine gute Durchströmung des Festbettes den maximalen Energieertrag aus der Hydrolyse bedingen.

Für die Geschwindigkeit und die Wirksamkeit der Hydrolyse im Perkulationsverfahren sind auch noch weitere, hier nicht näher betrachtete und daher konstant gehaltene Faktoren, ausschlaggebend.

Die Durchströmung des Feststoffes hat vermutlich einen wichtigen Einfluss auf die Hydrolyse. Bei einer geringen Schütthöhe, wie in den Versuchen benutzt, werden die Poren des Hydrolysefestbettes intermediär mit Hydrolysat und Hydrolysegas durchströmt. Insbesondere bei den hohen Durchströmungsgeschwindigkeiten wird in das Hydrolysefestbett Hydrolysegas und somit auch Sauerstoff geführt. Dieser hemmt einerseits die Methanbakterien und führt andererseits zu einem fakultativ aeroben Klima, was die fermentativen Bakterien begünstigt. Weiterhin werden bei einer günstigen Durchströmung Feinstpartikel mit dem Hydrolysat ausgetragen, die einen wichtigen Anteil am Energiegehalt des Hydrolysates besitzen. Bei relativ hohen Schütthöhen ist eine Durchdringung des Festbettes mit Gasen und Feinspartikeln deutlich ungünstiger, so dass sich im Festbett andere Lebensbedingungen für die Enzyme und Bakterien einstellen und weniger Feinstpartikel aus der Hydrolyse ausgetragen werden.

Die Temperatur besitzt einen Einfluss auf die Hydrolyse. Die Versuche wurden alle bei 30 °C ( $\pm 2$  °C) durchgeführt. Geringere Temperaturen verringern die Hydrolysegeschwindigkeit, höhere Temperaturen begünstigen die Methanbildung. Daher wurde dieses Temperaturoptimum gewählt. Allerdings können höhere Temperaturen neben der stärkeren Methanbildung auch zu einer verstärkten Hydrolyse führen. Dies sollte in weiteren Arbeiten näher untersucht werden.

Durch die teiloffene Versuchsanordnung ist immer ein Gasaustausch mit der Umgebungsluft möglich und somit herrscht in der Hydrolyse eine leicht aerobe Atmosphäre. Diese beeinflusst die Bakterienkultur, da fakultativ aerob lebende Bakterien bevorzugt werden. Eine Änderung des Sauerstoffgehaltes im Hydrolysegas hat immer einen Einfluss auf die Bakterienkultur und somit auch auf die Hydrolyse in Geschwindigkeit und Produktzusammensetzung. Durch die Versuchsführung wurde aber keine spezielle Gaszusammensetzung forciert, was in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden sollte.

In Biogasanlagen mit der Monovergärung von Maissilage wurden gute Erfahrungen mit dem Zusatz von Spurenelementen und Enzymen gemacht. In diesen Untersuchungen wurden extern weder Enzyme noch Spurenelemente zugesetzt. Der Einsatz von Spurenelementen wird größtenteils für die Stabilität der Lebensbedingungen der Methanbakterien durchgeführt. Hydrolytische Bakterien haben im allgemeinen einen geringen Spurenelementbedarf. Methanbildende Bakterien benötigen üblicherweise höhere Spurenelementkonzentrationen, so dass in einem funktionierenden Biogasprozess die Spurenelementkonzentration der methanbildenden Bakterien bestimmend ist [Kunst 2005].



## 10 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die grundlegenden Bedingungen für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung zu untersuchen.

Zunächst erfolgte eine Betrachtung zu den grundsätzlichen enzymatischen Reaktionen bei der Vergärung von Biomasse zu Biogas. Anhand bestehender Verfahren wurden die Probleme und Chancen bei der Vergärung von Abfällen herausgearbeitet.

In dieser Arbeit wurden dann die grundlegenden Untersuchungen bei der Entwicklung des Trocken-Nass-Vergärungsverfahrens dargelegt.

Zunächst erfolgten Batchversuche in denen festgestellt wurde, dass die Hydrolyse sehr stark von der Konzentration der Hydrolyseprodukte abhängt, so dass von einer Produktinhibierung der Enzyme ausgegangen werden muss. Ein Grenzwert der Hemmung konnte dabei nicht festgestellt werden, vielmehr ergab sich eine logarithmische Abhängigkeit von Produktkonzentration und Substratabbaugrad in der Hydrolyse. Die Hydrolysekonstanten innerhalb der ersten 24 h liegen in einem Bereich von  $0,25 \dots 0,85 \text{ d}^{-1}$ . Weiterhin wurde erkannt, dass die Produktinhibition teilweise, wenn auch nicht vollständig reversibel ist.

Mit den Erkenntnissen der Batchversuche wurden dann pseudokontinuierliche Versuche geplant und durchgeführt. In den Parallelversuchen, in denen der Hydrolysereaktor die gesamte Zeit mit eigenem Hydrolysat und Methanreaktorablaufflüssigkeit perkoliert wurde, konnten die Erkenntnisse der Batchversuche im Grundsatz bestätigt werden. Der Energieaustrag durch das Hydrolysat (gemessen als CSB-Ausbeute) ist stark abhängig vom Rücklaufverhältnis. Weiterhin haben die Durchströmung des Perkulationsfestbettes und der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Hydrolysevorgänge. Als optimaler pH-Wert wurde ein Bereich von 6...7 bestimmt. In anschließenden Reihenversuchen wurde erforscht, wie sich die Flüssigkeitsstromführung beim Betrieb von mehreren Perkolatoren auswirkt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Gleichstromführung negativ, die Gegenstromführung hingegen positiv auf die Hydrolyse auswirken.

In den abschließenden ökonomischen Betrachtungen wurde herausgearbeitet, dass das Verfahren für Abfälle sehr gut, für nachwachsende Rohstoffe hingegen

nur bedingt geeignet ist. Die Gasausbeute ist der entscheidende Faktor bei der Wirtschaftlichkeit von NaWaRo-Anlagen. Da das beschriebene Verfahren zwar sehr robust, biologisch stabil und vielseitig einsetzbar ist, jedoch nicht immer die maximal mögliche Biogasausbeute erreicht, wird der Einsatzfall eher im Abfallbereich angesiedelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich das zweistufige Trocken-Nass-Vergärungsverfahren sehr gut zur Vergärung von Abfällen eignet. Die untersuchten Randbedingungen sollten bei der Auslegung von Anlagen berücksichtigt werden, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten.

**Literaturverzeichnis**

- Adney et al. 1991:** Adney, W. S., Rivard, C. J., Shiang, M., Himmel, M. E.: Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass and wastes. Applied biochemistry and biotechnology. 1991. Seite 165-183.
- Ahring 2003:** Ahring, B.,K.: Perspectives for anaerobic digestion. In: Biomethanation I (Hrsg.: Ahring B.K.). Springer Verlag; Berlin; 2003. Seite 1-30.
- Amin, Lepom 1995:** Amin, M., Lepon, P.: Stoffgruppenanalyse zur Charakterisierung des biologisch abbaubaren Anteils der organischen Substanz in Müllproben. In: Müll und Abfall 4/95. 1995. Seite 242-250.
- Anderson et al. 1982:** Anderson, G. K., Donnelly, T., Mc Keown K. J.: Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. Process Biochemistry 17. 1982. Seite 28-32,41.
- Andrews 1969:** Andrews, J. F.: Dynamic model of the anaerobic digestion process. Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers SA1. 1969. Seite 95-116.
- Baeten, Verstraete 1992:** Baeten, D., Verstraete, W.: In-reactor digestion of solid wastes. In: FAO REUR Technical series 21. 1992. Seite 271-292.
- Balch et al. 1979:** Balch, W. E., Fox, G. E., Magrum, L. J., Woese, C. R., Wolfe, R. S.: Methanogens: Revaluation of a unique biological group. In: Microbiological Reviews 43. 1979. Seite 260-296.
- Baserga et al. 1994:** Baserga, U., Egger, K., Wellinger, A.: Biogas aus Festmist, Entwicklung einer kontinuierlich betriebenen Biogasanlage zur Vergärung von strohareichem Mist. FAT Berichte 451. 1994
- Baserga 1998:** Baserga, U.: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen. Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. FAT Berichte 512. 1998. Seite 1-11.
- Batstone et al. 2002:** Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H., Vavilin, V. A.: The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Science and Technology 45. 2002. Seite 65-73.
- Batstone et al. 2003:** Bastone, D. J., Pind, P. F., Angelidaki, I.: Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. Biotechnology and Bioengineering 84. 2003. Seite 195-204.
- Bekon 2011:** Anonymus; download: Bekon-Broschüre <http://www.bekon.eu/downloads-45.html>; 01.11.2011

- Belitz, Grosch 1992:** Belitz, H. D., Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Auflage, 1992. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BfN 2010:** Anonymus: Bioenergie und Naturschutz – Synergien fördern, Risiken vermeiden (Hrsg.: Bundesamt für Naturschutz). 2010
- Blumensaat, Keller 2005:** Blumensaat, F., Keller, J.: Modelling of two stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Modell No. 1 (AMD1). Water Research 39. 2005. Seite 171-183.
- Boone, Xun 1987:** Boone, D. R., Xun, L.: Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. Applied and Environmental Microbiology 53. 1987. Seite 1589-1592.
- Bos, Westphal 1995:** Bos, A., Westphal, W.: Das AN-Anaerobverfahren. ANS Schriftenreihe 30. 1995. Seite 299-302.
- Brinkman, Schulz 1997:** Brinkman, J., Schulz, C. E.: Anaerobe verwerking van organische afvalstoffen met behulp van het PRETHANE-RUDAD-BIOPAQ-proces. Energiewinning uit afval en biomassa (EWAB) 9705 (Hrsg.: MHP Management and Secretary Services). 1997
- Bryant 1979:** Bryant, M. P.: Microbial methane production – theoretical aspects. In: Journal of Animal Science 48. 1979. Seite 193-201.
- BTA-Technologie 2011:** download: [http://bta-international.de/der\\_bta\\_prozess.html](http://bta-international.de/der_bta_prozess.html); 01.10.2011
- Buchauer 1997:** Buchauer, K.: Zur Kinetik der anaeroben Hydrolyse und Fermentation von Abwasser; In: Österreichische Wasser- und Abwasserwirtschaft 49. 1997. Seite 69-75.
- Buchholz et al. 1986:** Buchholz, K., Arntz, H. J., Pellegrini, A., Stoppok, E.: Untersuchung zur Bildung von Biogas aus Rübenpressschnitzeln. In: Zuckerindustrie 111. 1986. Seite 837-845.
- BUND 2011:** download: [http://www.bund.net/themen\\_und\\_projekte/landwirtschaft/energie\\_vom\\_acker/biogas/](http://www.bund.net/themen_und_projekte/landwirtschaft/energie_vom_acker/biogas/); 01.10.2011
- Burkhardt 2004:** Burkhardt, M.: Untersuchung zu Elimination von Schwefelwasserstoff aus Biogas durch Abfallstoffe. Studienarbeit. LS Abfallwirtschaft, BTU Cottbus. 2004
- Campbell, Reece 2003:** Campbell, N. A., Reece, J. B.: Biologie, (Hrsg.: Markl, J.). Spektrum Akademischer Verlag. 6. Auflage, 2003, Heidelberg, Berlin.
- Cecchi et al. 1990:** Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., Traverso, P. G., Medici F., Fazzini, G.: A new approach to the kinetic study of anaerobic degradation of the organic fraction of municipal solid waste. In: Biomass 23. 1990. Seite 79-102.
- Chen, Hashimoto 1978:** Chen, Y., Hashimoto, A. G.: Kinetic of methane fermentation. In: Proceeding of Symposium on biotechnology in energy

- production and conservation (Hrsg.: Scott C.), New Yorck, 1978. Seite 269-282.
- Christ et al. 2000:** Christ, O., Faulstich, M., Angerhöfer, R., Wilderer, P.: Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic process. Water Science and Technology 41. 2000. Seite 61-65.
- Chynoweth et al. 1992:** Chynoweth, D.,P., Owens, J., Okeefe, D., Earle, J. F. K., Bosch, G., Legrand, R.: Sequential batch anaerobic composting of the organic fraction of municipal solid waste. Water Science and Technology 25. 1992. Seite 327-339.
- Contois 1959:** Contois, D. E.: Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. In: Journal of General Microbiology 21. 1959. Seite 40-50.
- de Baere et al. 1986:** de Baere, L., Verdonck, A., Verstraete, W.: High rate anaerobic composting process for a organic fraction of solid waste. Proceeding of Biotechnology and Bioengineering Symposium 15. 1986. Seite 321-330.
- de Baere et al 1987:** de Baere, L., Vanmeenen, P., Deboosere, S., Verstraete, W.: Anaerobic fermentation of refuse. Resources and Conservation 14. 1987 Seite 295-308.
- de Gracia et al. 2006:** de Gracia, M., Sancho, L., Gracia-Heras, J. L., Vanrolleghem, P., Ayasa, E.: Mass and charge conservation check in dynamic models – application to the new ADM1 model. In: Water Science and Technology 53. 2006. Seite 225-240.
- Demirel, Yenigun 2002:** Demirel, B., Yenigun, O.: Two-phase anaerobic digestion process – a review. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77. 2002. Seite 743-755.
- Demuth 1997:** Demuth, T.: Nassgärverfahren für Grüngut. Baustoff, Recycling und Deponietechnik 14. Heft 5, 1997. Seite 52-55.
- Denac et al. 1988:** Denac, M., Miguel, A., Dunn, I. J.: Modelling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses waste water. In: Biotechnology and Bioengineering 31. 1988. Seite 1-10.
- Deutsche Umwelt Hilfe 2011:** download: [http://www.duh.de/uploads/media/3\\_Leitfaden\\_Biomasse\\_Informationsteil\\_01.pdf](http://www.duh.de/uploads/media/3_Leitfaden_Biomasse_Informationsteil_01.pdf); 01.10.2011
- DGFZ 2011:** Anonymus: Monitoring zur Wirkung des Erneuerbaren-Energie-Gesetzes (EEG) auf die Wirkung der Stromerzeugung aus Biomasse. download: [http://www.dbfz.de/web/fileadmin/user\\_upload/Userupload\\_Neu/3330002\\_Stromerzeugung\\_aus\\_Biomasse\\_3\\_Zwischenbericht\\_Kapitel\\_1-5\\_fuer\\_Veroeffentlichung\\_final.pdf](http://www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Userupload_Neu/3330002_Stromerzeugung_aus_Biomasse_3_Zwischenbericht_Kapitel_1-5_fuer_Veroeffentlichung_final.pdf). 01.10.2011
- Dinopolou et al. 1988:** Dinopoulou, G., Sterritt, R. M., Lester, J. N.: Anaerobic acidogenesis of a complex wastewaters II - Kinetics of growth, inhibition, and

- product formation. In: Biotechnology and Bioengineering 31. 1988. Seite 969-978.
- Doyle, Parson 2002:** Doyle, J. D., Parson, S. A.: Struvit formation, control and recovery. In: Water research 36. 2002. Seite 3925-3940.
- Drausnigg 2011:** Drausnigg, P.: Möglichkeiten der optimierten energetischen Nutzung biogener Reststoffe. Vortrag „Symposium Biogene Reststoffe – Potentiale und Chancen“. Stuttgart 19.07.2011.download: [http://tplusgmbh.de/pdf/4\\_drausnigg\\_enbw\\_evg.pdf](http://tplusgmbh.de/pdf/4_drausnigg_enbw_evg.pdf). 01.10.2011
- Drühl 2008:** Drühl, D.: Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration beim 2-SLB-Verfahren. Studienarbeit BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft. 2008.
- Edelmann, Engerli 2005:** Edelmann, W., Engeli, H.: More than 12 years of experience with the commercial anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes in Switzerland. Proceeding of Anaerobic Digestion of Solid Waste ADSW. Copenhagen. 2005.
- Eder, Schulz 2006:** Eder, B., Schulz, H.: Biogas Praxis. 3. überarb. Auflage, 2006. Ökobuch Verlag, Staufien
- Eastman, Ferguson 1981:** Eastman, J. A., Ferguson, J. F.: Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. In: Journal of the Water Pollution Control Federation 53. 1981. Seite 352-366.
- Faiella, Cimatoribus 2007:** Faiella, M. L., Cimatoribus, C.: Trockenfermentation in Boxenfermentern. In: Wasser und Abfall 9. 2007. Seite 30-33.
- Fischer et al. 2001:** Fischer, J. L., Albrecht, A., Kämpfer, P.: Mikrobiologie der Kompostierung von Abfällen. In: Biologische Behandlung organischer Abfälle, (Hrsg.: Kämpfer, P., Weißenfels, W., D.). Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 2001. Seite 3-44.
- FNR 2010:** Biogas-Messprogramm II – 61 Biogasanlagen im Vergleich. Hrsg.: Fachagentur nachwachsende Rohstoffe (FNR) e.V. Gülzow. 2010
- Frede 2010:** Abschlussbericht zum Transferbereich „Integrative Evaluierung Energiepflanzenanbau“ des SFB 299 „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“ der DFG (Hrsg.: Frede H.G.). Gießen. 2010. download: [http://www.sfb299.de/fileadmin/website/downloads/abschlussbericht\\_SFB-TFB\\_299\\_2011-02-02.pdf](http://www.sfb299.de/fileadmin/website/downloads/abschlussbericht_SFB-TFB_299_2011-02-02.pdf). 01.10.2011
- Fricke et al. 2005:** Fricke, K., Hüttner, A., Bidlingmaier, W.: Vergärung von Bio- und Restabfällen. In: Anaerobtechnik. (Hrsg.: Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C. F., Böhnke, B.). Springer-Verlag. Berlin. 2005. Seite 565-653.
- Fruteau de Lacroix et al. 1997:** Fruteau de Lacroix, H., Desbois, S., Saint-Joly, C.: Anaerobic digestion of municipal solid waste: Valorga full-scale plant in

- Tilburg, the Netherlands. In: Water Science and Technology 36. 1997. Seite 457-462.
- Gall 1999:** Gall B.: Review of activated sludge modelling. In: Proceedings of International Environmental Conference and Exhibit. 1999. Nashville, Tennessee, USA.
- Gavala et al. 2003:** Gavala, H. N., Angelidaki, I., Ahring, B. K.: Kinetics and modelling of anaerobic digestion process. In: Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology Vol. 81. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg. 2003
- Gessler, Keller 1995:** Gessler, G., Keller, K.: Vergleich verschiedener Verfahren zur Vergärung von Bioabfall. In: Abfallwirtschafts-Journal 7. 1995. Seite 377-382.
- Goering, van Soest 1970:** Goering, H. K., van Soest, P.J.: Agriculture Handbook No. 379. US-Department of Agriculture. Washington. 1970
- Gonzales et al. 2005:** Gonzalez, G., Urrutia, H., Roeckel, M., Aspe, E.: Protein hydrolysis under anaerobic, saline conditions in presence of acetic acid. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80. 2005. Seite 151-157.
- Graef, Andrews 1973:** Graef, S., Andrews, J.: Mathematical modelling and control of anaerobic digestion. In: water – aiche symposium series 70. 1973. Seite 101-131.
- Grau et al. 1975:** Grau, J., Dohanyos, M., Chubota, J.: Kinetics of multi- component substrate removal by activated sludge. In: Water Resources 9. 1975. Seite 637-642.
- Gronauer, Aschmann 2003:** Gronauer, A., Aschmann, V.: Endbericht: "Wissenschaftliche Begleitung einer Pilotanlage zur Feststoffvergärung von landwirtschaftlichen Gütern". In: Gelbes Heft 77 (Hrsg.: Bayrische LfL). 2003. Freisingen-Weinstephan.
- Gronauer et al. 2006 :** Gronauer, A., Schlattmann, M., Speckmaier, M., Metzner, T.: Konzeption, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Schlussbericht. (Hrsg.: LfL). 2006. download: [http://www.lfl.bayern.de/ilt/umwelttechnik/17837/bmbf\\_low.pdf](http://www.lfl.bayern.de/ilt/umwelttechnik/17837/bmbf_low.pdf). 01.10.2011
- Grundmann et al. 2006:** Grundmann, P., Kenkmann, T., Luckhaus, C., Plöchel, M.: Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen. In: Biogas in der Landwirtschaft, Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg (Hrsg.: MLUV Brandenburg). Potsdam. 2006. Seite 40-48.
- Gujer, Zehnder 1983:** Gujer, W., Zehnder, A. J.: Conversion processes in anaerobic digestion. In: Water Science Technology 15.1983. Seite 342-354.
- Hackenberger et al. 1986:** Hackenberger, J., Bodenstab, G., Voigt, W., Thiel, E.: Verfahren zur anaeroben Behandlung von Abwässern, Schlämmen und

- Abprodukten. Patentschrift DD 260397 (Patentamt der DDR). Veröffentlicht 1986
- Haldane 1930:** Haldane, J. B. S.: Enzymes. Longmanes. London.1930.
- Han et al. 2002:** Han, S. K., Shin, H. S., Song, Y. C., Lee, C. Y., Kim, S. H.: Novel anaerobic process for the recovery of methane and compost from food waste. In: Water Science and Technology 45. 2002. Seite 313-319.
- Han, Shin 2004:** Han, S. K., Shin, H. S.: Performance of an innovative two-stage process converting food waste to hydrogen and methane. In: Journal of the Air & Waste Management Association 54. 2004. Seite 242-249.
- Harmsen et al.1997:** Harmsen, H., Holzerkamp, J., Zimmermann, S., Fleckenstein, J., Klemps, R., Weiland, P.: Bioabfallvergärung mit optimaler Schwermetallabscheidung – Einfluss einzelner Stufen der NOELL-FAL-ANAERGIE-Verfahrens auf die Mobilität von Schwermetallen. In: Forschung, Technik und Innovation (Preussag), Band 22, Heft 22. 1997. Seite 57-61.
- He et al. 2006:** He, P. J., Lü, F., Shao, L. M., Pan, X. J., Lee, D. J.: Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste. In: Biotechnology and Bioengineering 93. 2006. Seite 1145-1151.
- Helm 2007:** Helm, M.: Was ist bei der Planung der Anlagentechnik für landwirtschaftliche und industrielle Biogasanlagen zu beachten? In: Biogasanlagen (Hrsg.: Görisch U., Helm M.). 2. überarbeitete Auflage, Eugen Ulmer Verlag. Stuttgart. 2007. Seite 37-50.
- Henze et al. 1995:** Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. I. C., Arvin, E.: wastewater treatment. Springer Verlag. 3. Auflage. 2002. Berlin, Heidelberg, New York.
- Hill 1983:** Hill, D. T.: Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. In: Agriculture Wastes 5. 1983. Seite 1-16.
- Hirsch-Kauffmann, Schweiger 2000:** Hirsch-Kauffmann, M., Schweiger, M.: Biologie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Georg Thieme Verlag. 4. Auflage. 2000. Stuttgart, New York.
- Hofkens et al. 1986:** Hofenk, G., Lips, S. J. J., Rijkens, B. A., Voetberg, J. W.: Two-phase anaerobic digestion of solid organic wastes yielding biogas and compost. Final Report EU 9942 EN. 1986
- Hoppenheit et al. 1998:** Hoppenheit, K., Hirsch, P., Kottmair, A., Pitschke, T., Nordsieck, H., Swerev, M., Rommel, W., Mücke, W., Kübler, H., Nimmrichter, R.: Gemeinsame Behandlung von biogenen Abfällen aus Haushalten und Gewerbe am Beispiel der Co-Vergärungsanlage der Fa. Högl in Dietrichsdorf, Lkr. Kelheim. Endbericht. 1998. download: <http://www.bifa.de/download/textnr11.pdf>. 01.10.2011
- Hoppenheit et al. 2000:** Hoppenheit, K., Hirsch, P., Kottmair, A., Mücke, W., Kübler, H., Nimmrichter, R.: Co-Vergärung von Bioabfällen und organischen



- Gewerbeabfällen – Ergebnisse eines großtechnischen Pilotvorhabens. In: Tagungsband zu dem VDI-Seminar „Biogene Abfälle/Holz/Klärschlamm – Verwertung/Behandlung/Beseitigung“. Bamberg 13.04.-15.04.2000. Seite 1-15.
- Holzlexikon 1988:** Autorenkollektiv: Lexikon der Holztechnik. VEB Fachbuchverlag. 3. Auflage. 1988. Leipzig.
- Hu et al. 2004:** Hu, Z. H., Wang, G., Yu, H. Q. ; Anaerobic degradation of cellulose by rumen microorganisms at various pH values. In: Biochemical Engineering Journal 21. 2004. Seite 59-62.
- Hundt 2010:** Hundt, B.: Energie- und Klimaeffizienz von Biogasanlagen mit Biogasaufbereitung und –einspeisung unter Nutzung von Silomais – Untersuchung am Beispiel der Biogasanlage der HSE AG in Darmstadt-Wixhausen. Dissertation.2010.
- Ierusalimsky 1967:** Ierusalimsky, N. D.:Bottle-necks in metabolism as growth rate controlling factors. In: Microbial physiology and continuous culture. 3<sup>rd</sup> International Symposium. Her Majesty's Stationery Office (Hrsg.: Powell, E. O., Evans, C. G. T., Strange, R. E. ; Tempest, D. W.). London. 1967. Seite 23-33.
- Inanc et al. 1999:** Inanc, B., Matsui, S., Ide, S.: Propionic acid accumulation in anaerobic digestion of carbohydrates: an investigation on the role of hydrogen gas. In: Water Science and Technology 40. 1999. Seite 93-100.
- Jahn 2000:** Jahn, D.: Anpassungsfähigkeit von Mikroorganismen. In: Grundstudium Biologie – Mikrobiologie (Hrsg.: Munk, K.). Spektrum Akademischer Verlag. 2000. Heidelberg, Berlin.
- Jung 2005:** Jung, U.: Ein Online-Analysesystem zur Charakterisierung heterogener Biosuspensionen für Prozesse der anaeroben Behandlung fester Bioabfälle. Dissertation. 2005.
- Jung, Busch 2000:** Jung, U., Busch, G.: Ansätze zur Vereinfachung der modifizierten Stoffgruppenanalyse nach van Soest. In: Müll und Abfall. 2000. Seite 345-349.
- Kapp 1984:** Kapp, H.: Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 86. Kommissionsverlag Oldenbourg. 1984. München.
- Keymer, Reinhold 2006:** Keymer, U., Reinhold, G.: Grundsätze bei der Projektplanung. In: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung, (Hrsg.: FNR e.V.). Gülzow. 2006. Seite 182-209.
- Keymer, Schilcher 1999:** Keymer, U., Schlicher, A.: Überlegung zur Berechnung theoretischer Gasausbeuten in Biogasanlagen vergärbare Substrate. In: Landtechnik Bericht 32 (Hrsg: ALB Bayern e.V.). 1999. Freisingen.

- Klocke et al. 2007:** Klocke, M., Mähnert, P., Mundt, K., Souidi, B., Linke, B.: Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. In: Systematic and Applied Microbiology 30. 2007 Seite 139-151.
- Klocke et al. 2009:** Klocke, M., Mundt, K., Sontag, M., Schönberg, M., Linke, B.: Mikrobielle Lebensgemeinschaften in einem zweistufigen Biogasreaktor mit Bioleaching und Roggensilage. Wieviel Biogas steckt in Pflanzen? Abschluss Symposium des Biogas Crops Network (BCN). (Hrsg.: ATB). Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 68. 2009. Seite 126-139.
- Köllmeier et al. 2009:** Köllmeier, T., Zverlov, V. V., Schwarz, W. H.: Selection and analysis of microbial cultures for efficient biomass conversion to methane. In: Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science. 2009. Band 3 (Hrsg.: LfL). Freisingen.
- Kraft 2004:** Kraft, E.: Trockenfermentation – Brücke zwischen Abfallbehandlung und Landwirtschaft? In: Trockenfermentation – Evaluierung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfes. Gülzower Fachgespräche, Band 23 (Hrsg.: FNR e.V.). Gülzow. 2004. Seite 81-95.
- Kroiss 1986:** Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung. In: Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-Gewässer, Band 62. 1986
- Kroiss, Svardal 2005:** Kroiss, H., Svardal, K.: Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: Anaerobtechnik (Hrsg.: Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C. F., Böhnke, B.) ; Springer-Verlag, Berlin. 2005. Seite 49-83.
- KrW-/AbfG 2010:** Anonymus: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. Stand 11.08.2010.
- KTBL 2010:** Gasausbeuten in landwirtschaftlichen Anlagen. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL). 2. überarbeitete Auflage. 2010. Darmstadt.
- Kunst 2005:** Kunst, S.: Mikrobiologische Grundlagen. In: Anaerobtechnik (Hrsg.: Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C. F., Böhnke, B.) .Springer-Verlag. Berlin. 2005. Seite 23-48.
- Kusch et al. 2006:** Kusch, S., Oechsner, H., Jungbluth, T.: Vergärung landwirtschaftlicher Substrate in diskontinuierlichen Feststofffermentern. In: Agrartechnische Forschung 11. 2006. Seite 81-91.
- Kutzner, Jäger 1994:** Kutzner, H. J., Jäger, T.: Kompostierung aus mikrobiologischer Sicht – ein Essay. In: Fünftes Hohenheimer Seminar „Nachweis und Bewertung von Keimemissionen bei der Entsorgung von kommunalen Abfällen sowie spezielle Hygieneprobleme der Bioabfallkompostierung“ (Hrsg.: Böhm, R.). Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft e.V. Gießen. 1994. Seite 281-303.

- Langhans 1997:** Langhans, G.: Bemessung und Bilanzierung der Biogasausbeute in der Abfallvergärung. In: Abfallwirtschafts-Journal. 1997. Seite 35-38.
- Langhans 1999:** Langhans, G.: Welche Vorteile bringt die Vergärung mit getrennter Hydrolyse?. In: Entsorgungspraxis 7. 1999. Seite 26-31.
- Lehner et al. 2010:** Lehner, A., Effenberger, M., Grohnauer, A.: Optimierung der Verfahrenstechnik landwirtschaftlicher Anlagen. Schriftenreihe (Hrsg.: Bayrische LfL). Feisingen. 2010.
- LfL 2005:** Anonymus: Trockenfermentation im Siloschlauch. Hrsg.: Sächsische Anstalt für Landwirtschaft. Dresden. 2005
- Liebertrau et al. 2003:** Liebertrau, J., Kraft, E., Bidlingsmaier, W.: Hydrolysis rate of solid waste as a parameter for process control of digesters. In: Proceedings of the "4th International Conference on Biological Processing of Organics: Advances for a Sustainable Society – ORBIT 2003".30.04.-02.05.2003. Perth, Australia. Seite 732-739.
- Linke et al. 2006:** Linke, B., Heiermann, M., Mumme, J.: Ergebnisse aus den wissenschaftlichen Begleitungen der Pilotanlage Pirow und Clausnitz. In: Trockenfermentation – Stand der Entwicklung und weiterer F+E Bedarf. Gülzower Fachgespräche Band 24 (Hrsg.: FNR e.V.). Gülzow. 2006. Seite 112-130.
- Linke, Heiermann 2006:** Linke, B., Heiermann, H.: Schlussbericht zur wissenschaftlichen Begleitung des Projektes „Regenerative Energieerzeugung auf Landwirtschaftsbetrieben durch die effektive Nutzung nachwachsender Rohstoffe und biogener Reststoffe in einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft für Biomasse“. Hrsg.: FNR e.V.. 2006. Gülzow.
- Linke, Kalisch 1983:** Linke, B, Kalisch, H: Zur Ermittlung kinetischer Parameter bei der anaeroben Gülleaufbereitung. In: Tagungsbericht der Akademie der Landwirtschaftswissenschaft der DDR 211 (Hrsg.: Institut für Düngungsforschung Leipzig-Potsdam der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR). 1983. Seite 17-184.
- Linke, Mähnert 2005:** Linke, B., Mähnert, P.: Biogasgewinnung aus Rindergülle und nachwachsenden Rohstoffen. Agrartechnische Forschung 11. 2005. Seite 125-132
- Lu 2008-1:** Lu, Y.: Test of the influence of the pH-value for the double-stage-digestion of maize silage. Study project, BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft. 2008.
- Lu 2008-2:** Lu, Y.: Investigation of the hydrolyzed extraction of maize-silage for a double-stage-fermentation. Master Thesis, BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft. 2008.

- Lynd et al. 2002:** Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., Pretorius, I. S.: Microbial cellulose utilization. Fundamentals and biotechnology Microbiology and Molecular Biology Reviews 66. 2002. Seite 506-577.
- LZ 2011:** Anonymus: download: <http://www.agrarmarkt-nrw.de/duengermarkt.shtm>. 01.10.2011
- Madigan, Martinko 2008:** Madigan, M. T., Martinko, J. M. Brock Mikrobiologie. 12. Auflage. Pearson Education Deutschland. München. 2008.
- Mähnert 2007:** Mähnert, P.: Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle. Dissertation. 2007
- Märkl, Friedmann 2006:** Märkl, H., Friedmann, H.: Biogasproduktion. In: Angewandte Mikrobiologie (Hrsg.: Antranikian, G.). Springer Verlag. Berlin. 2006. Seite 459-487.
- Mata-Alvarez et al. 2000:** Mata-Alvarez, J., Mace, S., Llabres, P.: Anaerobic digestion of organic solid waste – An overview of research achievements and perspectives. Bioresource Technology 74. 2000. Seite 3-16.
- Mc Cartny 1966:** Mc Cartny, P. L.: Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment. In: American Institute of biological sciences Developments in industrial microbiology 7. 1966. Seite 144-155.
- Meyer et al. 2005:** Meyer, H., Lange, R., Rosenwinkel, K. H., Austermann-Haun, U., Temper, U., Carozzi, A., Saake, M., Möbius, C., Demel, I., Buismann, C., Eggert, W.: Verfahrenstechnik zur Behandlung von Abwässern. In: Anaerobtechnik (Hrsg.: Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C. F., Böhnke, B.). Springer-Verlag. Berlin. 2005. Seite 286-343.
- Miron et al. 2000:** Miron, Y., Zeeman, G., van Lier, J. B., Lettinga, G.: The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. In: Water Research 34. 2000. Seite 1705-1713.
- Mösche, Jördening 1999:** Mösche, M., Jördening, H. J.: Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. In: Water Research 33. 1999. Seite 2545-2554.
- Monod 1949:** Monod, J.: The growth of bacterial cultures. Annual Review of Microbiology 3. 1949. Seite 371-394.
- Montag 2008:** Montag, D. M.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation. 2008.
- Mosey 1981:** Mosey, F. E.: Anaerobic biological treatment of food industry waste water. Water pollution control 80. 1981. Seite 273-291.

- Mourino et. al 2001:** Mourino, F., Akkarawongsa, R., Weimer, P. J.: Initial pH as determinant of cellulose digestion rate by mixed ruminal microorganisms in vitro. In: Journal of Dairy Science 84. 2001. Seite 848-859.
- Mühlhoff 2008:** Mühlhoff, J.: download: [http://www.unendlich-viel-energie.de/uploads/media/hintergrund\\_preisentwicklung\\_biogas\\_jul08.pdf](http://www.unendlich-viel-energie.de/uploads/media/hintergrund_preisentwicklung_biogas_jul08.pdf)
- Mumme 2008:** Mumme, J.: Vergärung nachwachsender Rohstoffe im Aufstromverfahren. Dissertation. 2008.
- NABU 2011:** Anonymus:download: <http://www.nabu.de/themen/landwirtschaft/biomasse/05971.html>. 01.10.2011
- Negri et al. 1993:** Negri, E. D., Mata-Alvarez, J., Sans, C., Cecchi, F.: A mathematical model of volatile fatty acid (VFA) production in a plug flow reactor treating the organic fraction of the municipal solid waste (MSW). In: Water Science and Technology 27. 1993. Seite 201-208.
- Nelles, Morschenk 2011:** Nelles, M., Morschenk, G.: Technologie- und Marktübersicht anaerober Behandlungsverfahren. Vortrag Hamburg T.R.E.N.D.. 2011. download: [http://hamburgtrend.info/fileadmin/user\\_upload/pdf/Langfassungen\\_Vortraege/Nelles.pdf](http://hamburgtrend.info/fileadmin/user_upload/pdf/Langfassungen_Vortraege/Nelles.pdf). 01.10.2011
- Nelson, Cox 2009:** Nelson, D. L., Cox, M. M.: Lehninger Biochemie. Springer Verlag. 4. Auflage. 2009
- Nethe-Jaenchen 2000:** Nethe-Jaenchen, R.: Biosyntheseleistung von Mikroorganismen. In: Grundstudium Biologie – Mikrobiologie (Hrsg.: Munk, K.). Spektrum Akademischer Verlag. 2000. Heidelberg, Berlin. Seite 9-41.
- Noike et. al 1985:** Noike, T., Endo, G., Chang, J. E., Yaguchi, J. I., Matsumoto, J. I.: Characteristics of carbohydrate degeneration and the rate limiting step in anaerobic digestion. In: Biotechnology and Bioengineering 27. 1985. Seite 1482-1489.
- Parawira et al. 2005:** Parawira, E., Murto, M., Read, J. S., Mattiasson, B.: Profile of hydrolyses and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. In: Process Biochemistry 40. 2005. Seite 2945-2952.
- Pavlostathis, Giraldo-Gomez 1991:** Pavlostathis, S. G., Gosset, J. M.: Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic biodegradability. In: Biotechnology and Bioengineering 27. 1991. Seite 334-344.
- Postel et. al 2010:** Postel, J., Jung, U., Fischer, E., Scholwin, F., Weidele, T., Gattermann, H., Schattauer, A., Weiland, P.: Anlagentechnik zur Biogasbereitstellung. In: Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung. (Hrsg.: FNR e. V.). 2010. Gülzow.
- Rabe 2009:** Rabe, P.: Einsatz von Hydrolysen in Biogasanlagen. Vortrag zur Energieeffizienztagung Fraustaat Sachsen Triebischtal OT Groitzsch. 2009.

- download: [http://www.smul.sachsen.de/landwirtschaft/download/Dr\\_Rabe\\_Hydrolyse\\_Vortrag\\_\\_Groitzsch\\_\\_081009.pdf](http://www.smul.sachsen.de/landwirtschaft/download/Dr_Rabe_Hydrolyse_Vortrag__Groitzsch__081009.pdf). 01.10.2011
- Radke 2000:** Radke, D.: Untersuchung zur Verbesserung der biochemischen Umsatzrate lignocellulosehaltiger organischer Abfälle. In: Abfall, Recycling, Altlasten 20. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e. V. (Hrsg.: Dohmann H.). 2000. Aachen.
- Rettenberger 2005:** Rettenberger, G.: Demonstrationsanlage nach dem ZAK-Verfahren, wissenschaftliche Begleitung – Endbericht. Stuttgart. 2005. download [http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/17038/projekt14\\_bericht.pdf?command=downloadContent&filename=projekt14\\_bericht.pdf](http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/17038/projekt14_bericht.pdf?command=downloadContent&filename=projekt14_bericht.pdf). 01.10.2011
- Rieger, Weiland 2006:** Rieger, C., Weiland, P.: Prozessstörungen frühzeitig erkennen. In: Biogas-Journal. 2006. Seite 18-20.
- Rijkens 1981:** Rijkens, B. A.: Two-phase process for the anaerobic digestion of organic wastes yielding methane and compost. Proceeding of Energy from Biomass EC-meeting Copenhagen. 1981. Seite 121-125.
- Rockaway 2001:** Anonymus: Firmenschrift Rockaway. download: <http://www.pcs-consult.de/html/rockaway3.html>. 01.11.2011
- Sahm 1981:** Sahm, H.: Biologie der Methan-Bildung. Chemie Ingenieur Technik 53. 1981. Seite 854-863
- Sanders et al. 2000:** Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G., Lettinga, G.: Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. In: Water Science and Technology 41. 2000. Seite 17-24.
- Santen 2007:** Santen, H.: Die Perkolation zur Vorbehandlung von Abfällen vor der Vergärung. Dissertation. 2007.
- Santen, Seifermann 2003:** Santen, H., Seifermann, T.: Untersuchung zur Vorbehandlung von Abfällen vor der Vergärung mittels Perkolation nach dem ISKA<sup>®</sup>-Verfahren. In Bio- und Restabfallbehandlung VII (Hrsg.: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie). Witzenhausen. 2003. Seite 604-621.
- Schäfer 1998 ;** Schäfer, J.: Verfahrenstechnische Untersuchung von Biomüll und Klärschlamm. Fraunhofer IRB Verlag. 1998. Stuttgart.
- Schalk 2001:** Schalk, P.: Beschleunigte Vergärung von Restabfall durch das BIOPERCOLAT<sup>®</sup> Verfahren. In: Bio- und Restabfallbehandlung V (Hrsg.: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie). Witzenhausen. 2001. Seite 505-515.
- Schalk 2003:** Schalk, P.: Vergärung und Stabilisierung von Siedlungsabfällen - BIOPERCOLAT<sup>®</sup> Verfahren. In Bio- und Restabfallbehandlung VII (Hrsg.: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie). Witzenhausen. 2003. Seite 628-634.

- Schattauer, Weiland 2006:** Schattauer, A., Weiland, P.: Beschreibung ausgewählter Substrate. In: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung, (Hrsg.: FNR e. V.). 2006. Gülzow
- Scherer 1995:** Scherer, P. A.: Verfahren der Vergärung. In: Biologische Abfallbehandlung (Hrsg.: Thomé-Kozmiensky, K. J.). EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik. Berlin. 1995. Seite 373-403.
- Scherer 2001:** Scherer, P.A.: Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen: In: Biologische Behandlung organischer Abfälle, (Hrsg.: Kämpfer, P., Weißenfels, W. D.). Springer Verlag. 2001. Berlin, Heidelberg.
- Scherer et al. 2000:** Scherer, P. A., Vollmer, G. R., Fakhouri, T., Martensen, S.: Development of a methanogenic process to degrade exhaustively municipal “grey waste” under thermophilic and hyperthermophilic conditions. In: Water Science and Technology 41. 2000. Seite 83-91.
- Schlegel 1985:** Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag. 6. Auflage, 1985. Stuttgart.
- Schmack, Reuter 2009:** Schmack, D., Reuter, M.: Einsatz von Mikroorganismen zur Steigerung der Gasausbeute. In: Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses, Gülzower Fachgespräche Band 35 (Hrsg.: FNR e. V.). Gülzow. 2009. Seite 95-110.
- Schober et al. 1999:** Schober, G., Schäfer, J., Schmidt-Staiger, U., Trösch, W.: One and two-stage digestion of solid organic waste. In: Water Research 33 1999. Seite 854-860.
- Scholwin et al. 2006:** Scholwin, F., Weidele, T., Gattermann, H., Schattauer, A., Weiland, P.: Anlagentechnik zur Biogasbereitstellung. In: Handreichung Biogasgewinnung (Hrsg.: FNR e. V.). Gülzow. 2006.
- Schu, Schu 2007:** Schu, K., Schu, R.: Sand im Getriebe der Vergärung?. International Symposium MBA 2007 Proceedings, Göttingen (Hrsg.: Kuehle-Weidemeier, M.). 2007. Seite 494-506.
- Schu, 2008:** Schu K.: Waste fermentation and sand – no problem? In: Compost and digestate: sustainability, benefits, impacts for the environment and for plant production, proceedings of the international congress CODIS 2008, Solothurn, Switzerland (Hrsg.: Fuchs, J. G., Kupper, T., Tamm, L., Schenk, K.) 2008. Seite 215-217.
- Schuchardt, Vorlop 2010:** Schuchardt, F., Vorlop, K. D.: Abschätzung des Aufkommens an Kohlenstoff in Biomasse-Reststoffen in Deutschland für die Verwertung über Hydrothermale Carbonisierung (HTC) und Einbringung von HTC-Kohle in den Boden. vTI Agriculture and Forestry Research 4. 2010. Seite 205-212.

- Schulze-Rettmer, Yawari 1988:** Schulze-Rettmer, R., Yawari, T.: Versuche mit dem Verfahren der Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus verschiedenen Abwässern. In: Vom Wasser, 71. 1988. Seite 41-54.
- Seifermann 2002:** Seifermann, T.: Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung in Buchen. Erfahrung mit dem ISKA<sup>®</sup>-Konzept. In: Umweltpraxis Band 2, Heft 5. 2002. Seite 25-28.
- Seyfarth et al. 2009:** Seyfarth, K., Stantscheff, R., König, H., Dröge, S.: Isolierung und Charakterisierung von Methanbakterien aus Biogasanlagen. In: Internationale Wissenschaftstagung Biogas science 2009, Band 3 (Hrsg.: LfL). 2009. Freisingen.
- Seyfried et al. 1994:** ATV-Fachausschuss 7.5. 3. Arbeitsbericht – Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim anaeroben Abbau von organischen Verbindungen im Abwässern. In: Korrespondenz Abwasser 41. 1994. Seite 101-107
- Simeonov et al. 1996:** Simeonov, I., Momchev, V., Grancharov, D.: Dynamic modelling of methophilic anaerobic digestion of animal waste. In: Water Research 30. 1996. Seite 1087-1094.
- Six, de Baere 1992:** Six, W., de Baere, L.: Dry anaerobic conversion of municipal solid waste by means of the Dranco-Process. In: Water Science and Technology 25. 1992. Seite 295-300.
- Souidi 2008:** Souidi, K. ; Mikrobielle Diversität in Biogasreaktoren. Dissertation. 2008
- Stams et al. 1994:** Stams, A. J. M., Elferink, S. J. W. H., Westmann, P.: Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria. In: Biomethanation I (Hrsg.: Ahring, B. K.). Springer Verlag. Berlin. 1994. Seite 31-56
- Steger 2004:** Steger, J.: Nachhaltige Entwicklung durch nachwachsende Rohstoffe? – Beispielhaft betrachtet für ausgewählte Produkte aus Flachs- und Hanffasern. Dissertation. 2004.
- Stegmann et al. 1998:** Stegmann, R., Arndt, M., Leikam, K.: ATF-Verfahren: Eine Trockenstabilisation für feste Abfälle. In: Tagungsband der Fachtagung "Anaerobe biologische Abfallbehandlung", 2./3.02.1998 Dresden. In: Beiträge zur Abfallwirtschaft Band 7. Dresden. 1998. Seite. 52-64.
- Terashima, Lin 2000:** Terashima, Y., Lin, S.: On the modeling of microbiological hydrolysis of organic solids. In: Water Science and Technology 42. 2000. Seite 11-19
- Thauer et al. 1977:** Thauer, R. K., Jungermann, K., Decker, K.: energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. In: Bacteriological Reviews 41. 1977. Seite 100-180.



- Thauer, Morris 1984:** Thauer, R. K., Morris, J. G.: Metabolism of chemotrophic anaerobes: old view and new aspects. In: The Microbe: Part II Prokaryotes and Eukaryotes (Hrsg.: Kelly, D. P., Carr, N. G.). Symposium of the Society for General Microbiology. Cambridge University press. 1984. Seite 123-168.
- Tidden 2003:** Tidden, F.: Leistungsmerkmale und Grenzen der mehrphasigen anaeroben Behandlung kommunaler Bioabfälle. Dissertation. 2003.
- TU DD 2011:** Anonymus: download: [http://tu-dresden.de/die\\_tu\\_dresden/fakultaeten/fakultaet\\_forst\\_geo\\_und\\_hydrowissenschaften/fachrichtung\\_wasserwesen/isiw/sww/abwasserbehandlung/afoi/anaerob1994](http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_forst_geo_und_hydrowissenschaften/fachrichtung_wasserwesen/isiw/sww/abwasserbehandlung/afoi/anaerob1994). 01.10.2011
- UBA 2011:** Anonymus: Nutzung der Potentiale des biogenen Anteils im Abfall zur Energieerzeugung. In Texte 33/11 (Hrsg.: Umweltbundesamt). 2011. Dessau-Roßlau.
- Ubukata 1999:** Ubukata, Y.: Kinetics of polymer substrate (dextrin or petone) removal by activated sludge: Hydrolysis of polymers to monomers is the rate determining step. In: Water Science and Technology 36. 1999. Seite 159-167.
- Ueno et al. 2007:** Ueno, Y., Fukui, H., Goto, M.: Operation of a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane from organic waste. In: Environmental Science and Technology 41. 2007. Seite 1413-1419.
- Valentini et al. 1997:** Valentini, A., Garuti, G., Rozzi, A., Tilche, A.: Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach. In: Water Science and Technology 36. 1997. Seite 229-237.
- Vavilin et al. 1996:** Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y.: A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. In: Bioresource Technology 56. 1996. Seite 229-237.
- Vavilin et al. 2001:** Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y., Rintala, J. A., Lyberatos G.: Simplified hydrolysis models for the optimal design of two stage anaerobic digestion. In: Water Research 35. 2001. Seite 4247-4251.
- Veeken et. al 2000:** Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B.: Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. In: Journal of Environmental Engineering. 2000. Seite 1076-1081.
- v. Lengerken, Zimmermann 1991:** v. Lengerken, J., Zimmermann, K.: Handbuch Futtermittelprüfung. Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin. 1. Auflage. 1991.
- Weiland 1989:** Weiland, P.: Industrieabfälle und Möglichkeiten für die Vergärung. In: Vergärung fester organischer Abfälle, Möglichkeiten und Grenzen der Biogasgewinnung (Hrsg.: Pfirter, A.). ANS-Schriftenreihe Band 16. 1989. Seite 54-83.
- Weiland 2001-1:** Weiland, P.: Verfahrenstechnik der anaeroben Behandlung organischer Abfälle. In: Biologische Behandlung organischer Abfälle, (Hrsg.: Kämpfer, P., Weißenfels, W. D.). Springer Verlag. 2001. Berlin, Heidelberg.

- Weiland 2001-2:** Weiland, P.: Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate. In: VDI-Bericht 1620. VDI-Verlag. 2001. Düsseldorf. Seite 19-32
- Weiland 2006:** Weiland, P.: Stand der Technik der Trockenfermentation. In: Trockenfermentation – Stand der Entwicklung und weiterer F+E Bedarf. Gülzower Fachgespräche Band 24 (Hrsg.: FNR e. V.). Gülzow. 2006. Seite 22-38.
- Weißbach 2008:** Weißbach, F. ; Zur Bewertung des Gasbildungspotentials von nachwachsenden Rohstoffen. Landtechnik 63. 2008. Seite 356-358.
- Weißbach, Stubelt 2008:** Weißbach, F., Stubelt, C.: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilage als Substrat für Biogasanlagen. Landtechnik 63. 2008. Seite 82-83.
- Wellinger et al. 1993:** Wellinger, A., Wyder, K., Metzler, A. E.: Kompogas – A new system for the anaerobic treatment of source separated waste. In: Water Science and Technology 27. 1993. Seite 153-158
- Winkler, Schönberg 2003:** Winkler, M., Schönberg, V.: Untersuchung zur Immobilisierung von Methanbakterien. Studienarbeit BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft. 2003
- Winkler 2005:** Winkler M.: Ermittlung von substratspezifischen Hydrolysekonstanten bei der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärung. Diplomarbeit BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft. 2005.
- Wynn 1978:** Wynn, C. H.: Struktur und Funktion von Enzymen. Teubner Studienbücher der Biologie. 1978. Stuttgart.
- Zou et al. 2003:** Zou, L. Q., He, P. J., Shao, L. M., Li, G. J.: Influence of recirculation operations to the output of leachate in initial landfill stage. In: Journal Shanghai Jiaotong University 37. 2003. Seite 1784-1787.

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 3-1:	Erleichterter Transport von Glucose durch die Zellmembran [Hirsch-Kauffmann, Schweiger 2000].....	6
Abbildung 3-2:	- und -Glukose [Campbell, Reece 2003].....	7
Abbildung 3-3:	Amylose Amylopektin [Belitz, Grosch 1992].....	8
Abbildung 3-4:	Ausschnitt aus einer Cellulosekette mit Glucoseeinheiten [Campbell, Reece 2003].....	9
Abbildung 3-5:	Beispiel für Hemicellulose (xylanhaltig) [Fischer et al. 2001].....	10
Abbildung 3-6:	Ausschnitt aus einer Polygalakturonsäurekette [Belitz, Grosch 1992].....	11
Abbildung 3-7:	Strukturebenen der Proteine [Campbell, Reece 2003].....	12
Abbildung 3-8:	Übersicht über die proteolytischen Enzyme [Belitz, Grosch 1992].....	13
Abbildung 3-9:	Struktur eines pflanzlichen Fettes (Triglyzerid) [Campbell, Reece 2003].....	14
Abbildung 3-10:	Grundbausteine des Lignin [Holzlexikon 1988].....	15
Abbildung 3-11:	Ligninstruktur: [Fischer et al. 2001].....	15
Abbildung 3-12:	4-Stufen-Theorie der Biogasgärung [nach Schlegel 1985]..	16
Abbildung 3-13:	Thermodynamisches Fenster für die Biogasgärung [Scherer 2001].....	19
Abbildung 3-14:	Enthalpieprofil der exagonischen Reaktion ( — ohne Katalysator, - - - mit Katalysator) [Belitz, Grosch 1992].....	22
Abbildung 3-15:	thermodynamische Wirkung der Enzyme [Belitz, Grosch 1992].....	22
Abbildung 3-16:	Wirkmechanismus der enzymatischen Spaltung [Belitz, Grosch 1992].....	25
Abbildung 3-17:	mögliche Produkte bei unterschiedlichen Enzymen [Belitz, Grosch 1992].....	25
Abbildung 3-18:	Zeitlicher Ablauf enzymatische Reaktion [Belitz, Grosch 1992].....	28
Abbildung 3-19:	Temperatureinfluss auf die enzymatische Reaktion [Wynn 1978].....	34
Abbildung 3-20:	Schematischer Aufbau eines Anaerobpellets [Kunst 2005].	39
Abbildung 4-1:	Einteilung der Biogasverfahren.....	40
Abbildung 4-2:	übliche landwirtschaftliche Vergärungsanlage [Eder, Schulz 2006].....	43
Abbildung 4-3:	Entwicklung der Nassvergärung von Abfällen [Schu, Schu 2007].....	44
Abbildung 4-4:	BTA-Verfahren – Prinzipdarstellung [BTA-Technologie 2011].....	45
Abbildung 4-5:	Vergärungsanlage Bottrop [Deutsche Umwelt Hilfe 2011]	46
Abbildung 4-6:	Verfahrensprinzip ANACON-Verfahren [Eder, Schulz 2006].....	47
Abbildung 4-7:	Ansicht Folienschlauchvergärung [LfL 2005].....	48
Abbildung 4-8:	Entwicklung der Trockenvergärungsanlagen [Schu, Schu 2007].....	49
Abbildung 4-9:	Verfahrensprinzip Dranco Verfahren [Six, de Baere 1992]..	50

Abbildung 4-10: Verfahrensprinzip Valorga Verfahren [Nelles, Morschenk 2011].....	51
Abbildung 4-11: Verfahrensprinzip Kompogas Verfahren [Nelles, Morschenk 2011].....	51
Abbildung 4-12: Darstellung BRV-Verfahren [Edelmann, Engeli 2005].....	52
Abbildung 4-13: Prinzipskizze Plauner Verfahren [TU DD 2011].....	53
Abbildung 4-14: Grundfließbild des Noell-Fal-Anaergie-Verfahrens [nach Harmsen et al. 1997].....	55
Abbildung 4-15: Bildung organischer Säuren und pH-Wert bei der Bioabfallhydrolyse [nach Harmsen et al. 1997].....	56
Abbildung 4-16: Verfahrensflißbild Prethane-Biopaq-Verfahren [Brinkman, Schulz 1997].....	57
Abbildung 4-17: Verfahrensschema einfache Boxenvergärung.....	58
Abbildung 4-18: Prinzipschema einfache Boxenfermenter [Bekon 2011].....	59
Abbildung 4-19: Verfahrensschema Boxenvergärung mit separatem Methanreaktor.....	60
Abbildung 4-20: Verfahrensschema ATF-Verfahren [Stegmann et al. 1998]	62
Abbildung 4-21: Entwicklung der kontinuierlichen Perkulationsverfahren [Schu, Schu 2007].....	62
Abbildung 4-22: Verfahrensschema BIOPERCOLAT-Verfahren [Schalk 2003].....	63
Abbildung 4-23: Entwicklung des Gehaltes an CSB und organischen Säuren im Biopercolat-Verfahren [nach Rettenberger 2005]	64
Abbildung 4-24: Verfahrensschema ISKA-Verfahren [Santen, Seifermann 2003].....	65
Abbildung 4-25: Verfahrensüberblick Perkulationsverfahren [Schu, Schu 2007].....	66
Abbildung 5-1: Verfahrensschema des zweistufigen Trocken-Nass-Verfahrens.....	71
Abbildung 6-1: Verfahrensschema Batchversuch.....	72
Abbildung 6-2: Verfahrensschema Parallelversuche.....	73
Abbildung 6-3: Verfahrensschema Reihenversuche.....	73
Abbildung 6-4: Verfahrensschema Versuche mit konstantem pH-Wert.....	74
Abbildung 6-5: Prinzipdarstellung Batchversuch.....	75
Abbildung 6-6: Fließbild der Versuchsanlage zu den Parallelversuchen.....	79
Abbildung 6-7: Fließbild der Versuchsanlage zu den Reihenversuchen...	81
Abbildung 6-8: Verfahrensschema Gleichstromführung.....	82
Abbildung 6-9: Verfahrensschema Gegenstromführung.....	82
Abbildung 6-10: Fließbildausschnitt: Veränderung durch pH-Wert-Regelung der Versuchsanlage zu den Parallelversuchen.....	84
Abbildung 6-11: Graphische Darstellung des mod. Aufschlusses nach van Soest.....	92
Abbildung 6-12: Untersuchungen zum CSB-Gehalt und zur Methanausbeute verschiedener Einsatzstoffe [Langhans 1997].....	102
Abbildung 7-1: Maximale CSB-Konzentration im Hydrolysat [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	104
Abbildung 7-2: Maximale FOS-Konzentration im Hydrolysat [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	104
Abbildung 7-3: Verhältnis von CSB Input zu CSB herausgelöst und FOS [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	106
	107

Abbildung 7-4:	Verhältnis von oTS-Masse Input und aufgenommener Flüssigkeitsmenge [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	
Abbildung 7-5:	CSB-Konzentration bei verschiedenen Verdünnungsverhältnissen [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	108
Abbildung 7-6:	Massenreduktion in Abhängigkeit zum Verdünnungsverhältnis [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	109
Abbildung 7-7:	Massenreduktion im Vergleich zur CSB-Ausbeute [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	110
Abbildung 7-8:	Zusammenfassende Darstellung Massenreduktion und max. CSB-Konzentration [mod. Werte nach Lu 2008-2]....	111
Abbildung 7-9:	Beispiel für eine Feedback-Hemmung (Isoleucinsynthese) [Campbell, Reece 2003].....	112
Abbildung 7-10:	End-pH-Wert der Batchversuche [Werte nach Lu 2008-2]..	114
Abbildung 7-11:	Zusammenfassende Darstellung Massenreduktion und max. FOS-Konzentration [mod. Werte nach Lu 2008-2]....	115
Abbildung 7-12:	Massenreduktion bei Flüssigkeitserneuerung [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	117
Abbildung 7-13:	Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom Rücklaufverhältnis....	120
Abbildung 7-14:	oTS-Konzentration im Hydrolysat bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen.....	122
Abbildung 7-15:	oTS-Ausbeute in Abhängigkeit zum Rücklaufverhältnis...	123
Abbildung 7-16:	Abhängigkeit des FOS-Austrags vom Rücklaufverhältnis...	124
Abbildung 7-17:	Vergleich CSB-Austrag gemessen und über oTS-Reduktion gemessen.....	126
Abbildung 7-18:	Differenz der CSB-Ausbeute aus berechneter und gemessener CSB-Ausbeute.....	127
Abbildung 7-19:	beispielhafte pH-Wert-Verläufe in der Hydrolyse in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis.....	128
Abbildung 7-20:	Abhängigkeit der CSB-Ausbeute vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung.....	132
Abbildung 7-21:	oTS-Ausbeute in Abhängigkeit zum Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung.....	133
Abbildung 7-22:	Abhängigkeit des FOS-Austrags vom Rücklaufverhältnis und der Flüssigkeitsstromführung.....	134
Abbildung 7-23:	pH-Verlauf [Werte nach Lu 2008-1].....	136
Abbildung 7-24:	dosierte Rücklaufmenge pro Versuchstag [Werte nach Lu 2008-1].....	137
Abbildung 7-25:	CSB-Ausbeute in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert [Werte nach Lu 2008-1].....	138
Abbildung 7-26:	oTS-Massenreduktion in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert [Werte nach Lu 2008-1].....	139
Abbildung 7-27:	Differenz CSB-Ausbeute Flüssigkeit zu CSB-Abbau aus Feststoff [Werte nach Lu 2008-1].....	139
Abbildung 7-28:	Entwicklung der Leitfähigkeit in der Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Drühl 2008]....	143
Abbildung 7-29:	Entwicklung der pH-Werte bei der Aufsalzung des Vergärungssystems [Werte nach Drühl 2008].....	143
Abbildung 7-30:	Gemessene und berechnete Salzkonzentration [Messwerte nach Drühl 2008].....	146
Abbildung 7-31:	Gemessene Salzkonzentration und berechnete Phosphorkonzentration [Messwerte nach Drühl 2008].....	147

Abbildung 7-32: CSB-Ausbeute in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit [mod. Werte nach Drühl 2008].....	147
Abbildung 8-1 Beispiel für den Reaktionsverlauf einer biochemischen Reaktion [mod. nach Winkler 2005].....	157
Abbildung 8-2 Hydrolysekonstanten in Abhängigkeit des Verdünnungsverhältnisses nach 24 h [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	159
Abbildung 8-3 Hydrolysekonstanten bezogen auf 24 und 168 h [mod. Werte nach Lu 2008-2].....	160
Abbildung 8-4 Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Gesamtabbaugrad oTS für verschiedene Zeitabschnitte....	161
Abbildung 8-5 Bestimmung der Hydrolysekonstanten für den Gesamtabbaugrad mäßig abbaubares Stoffe (MA) für verschiedene Betriebsweisen.....	163
Abbildung 8-6 Vergleich der Hydrolysekonstanten aus den Batchversuchen und Parallelversuchen.....	164
Abbildung 8-7 Energieverbrauch Pumpen und CSB-Energieverlust in der Hydrolyse.....	171

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 3-1	relative Aktivität eines Enzyms gegenüber verschiedenen Substraten.....	24
Tabelle 4-1	Betriebsparameter zweistufiger Anlagen zur Vergärung von Bioabfall.....	54
Tabelle 4-2	Betriebsparameter zweistufiger Anlagen mit Feststoffabscheidung zur Vergärung von Bioabfall [Gessler, Keller 1995]	56
Tabelle 6-1	Zusammenfassende Fehlerabschätzung.....	100
Tabelle 7-1	empirisch ermittelte Reaktionswerte für die Hydrolyse von Maissilage.....	121
Tabelle 7-2	durchschnittliche Stoffkonzentration der verwendeten Maissilage.....	144
Tabelle 8-1	reaktionskinetischen Parameter der pseudokontinuierlichen Parallelversuche.....	162
Tabelle 8-2	Hydrolysekonstanten [mod. Tabelle nach Winkler 2005].....	166

**Anhang****Anhang zu: 6.2 Aufbau der Versuchsanlagen**

Tabelle A 1: physikalisch-chemische Analyse der Chargen Maisilage

Charge	TS	GV	oTS	SGA	GA	MA
	[Ma-%]	Ma-% TS]	[Ma-%]	[Ma-% TS]	[Ma-% TS]	[Ma-% TS]
I	34,84	96,39	33,58	38,98	39,91	16,47
II	34,74	95,85	33,30	35,46	43,70	15,96
III	35,04	96,12	33,68	40,24	35,94	17,83
IV	33,94	96,00	32,58	35,67	33,46	21,69
V	37,49	96,18	36,06	39,16	35,10	20,17
VI	34,50	95,48	32,94	40,94	31,94	19,86
VII	33,88	96,73	32,77	43,51	32,87	20,59
VIII	38,14	95,44	36,40	40,67	29,99	18,49
IX	32,76	95,02	31,13	45,12	34,08	17,11
X	33,85	96,47	32,66	41,78	30,58	19,46
XI	34,29	95,34	32,69	38,46	31,49	20,34

Tabelle A 2: physikalisch-chemische Analyse der Flüssigkeiten bei den Batchversuchen

Parameter	Einheit	Destilliertes Wasser	MRAF	Mischung aus 1:1 MRAF und destilliertem Wasser
CSB	mg/l	n.n.	4305	2770
CSB <sub>filtriert</sub>	mg/l	n.n.	1365	1105
TS	Ma-%	0,00	1,44	0,76
GV	Ma-% TS	0,00	42,84	40,19
oTS	Ma-%	0,00	0,62	0,31
pH	-	6,95	9,76	9,05
Leitfähigkeit	µS/cm	4,0	6940	4430
N <sub>ges</sub>	mg/l	n.n.	201	118
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	n.n.	108	62
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	n.n.	13,8	7,2

Tabelle A 3: eingestellte Parameter zu Beginn in der Methanreaktorablaufflüssigkeit für die kontinuierlichen Versuche

Parameter	Einheit	Minimum	Maximum
CSB	mg/l	800	1200
pH	-	7,50	7,80
Leitfähigkeit	µS/cm	2,0	3,0



## Anhang zu: 6.3 Analysen

### Analyseplan Batchversuche:

Feststoffe:	
Beginn/Ende der Versuchsreihe:	TS, GV
Flüssigkeiten:	
Beginn der Versuchsreihe:	$N_{ges}$ , $PO_4^{3-}$
täglich:	TS, GV, pH, CSB, $CSB_{filt.}$ , Lf

### Analyseplan Parallelversuche:

Feststoffe:	
Beginn/Ende der Versuchsreihe:	TS, GV, van Soest <sub>mod.</sub>
Flüssigkeiten:	
Beginn der Versuchsreihe:	pH, TS, GV, Lf, CSB
täglich:	pH, Lf
2-Tages-Mischproben:	CSB, $Ac_{\ddot{A}qui.}$ , TS, GV, (filtrierbare Stoffe)

### Analyseplan Reihenversuche:

Feststoffe:	
Beginn/Ende der Versuchsreihe:	TS, GV, van Soest <sub>mod.</sub>
Flüssigkeiten:	
Beginn der Versuchsreihe:	pH, TS, GV, Lf, CSB
täglich:	pH, Lf
2-Tages-Mischproben:	CSB, $Ac_{\ddot{A}qui.}$ , TS, GV

### Analyseplan pH-Versuche:

Feststoffe:	
Beginn/Ende der Versuchsreihe:	TS, GV, van Soest <sub>mod.</sub>
Flüssigkeiten:	
Beginn der Versuchsreihe:	pH, TS, GV, Lf, CSB
täglich:	pH, Lf
2-Tages-Mischproben:	CSB, $Ac_{\ddot{A}qui.}$ , TS, GV

### Analyseplan Salzversuche:

Feststoffe:	
Beginn/Ende der Versuchsreihe:	TS, GV
Flüssigkeiten:	
Beginn der Versuchsreihe:	pH, TS, GV, Lf, CSB
täglich:	pH, Lf
2-Tages-Mischproben:	CSB, $Ac_{\ddot{A}qui.}$ , TS, GV

## Anhang zu: 7.1 Batchversuche

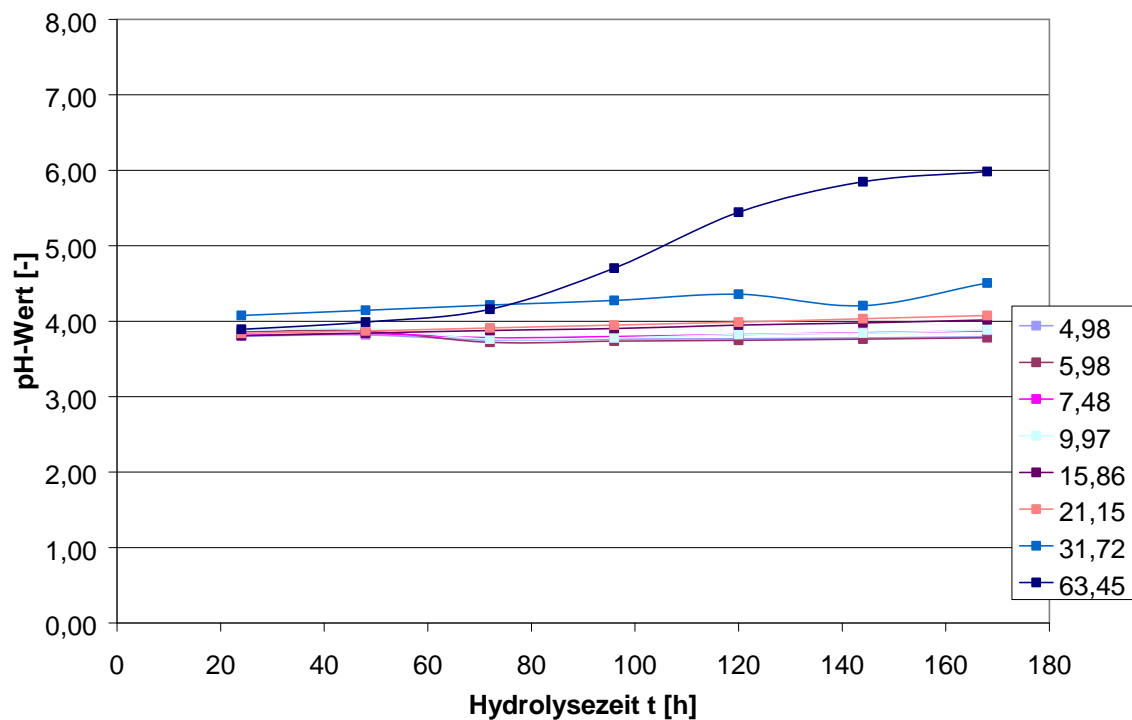


Abbildung A 1: pH-Wert Batchversuche Hydrolyseflüssigkeit: destilliertes Wasser  
[Werte nach Lu 2008-2]

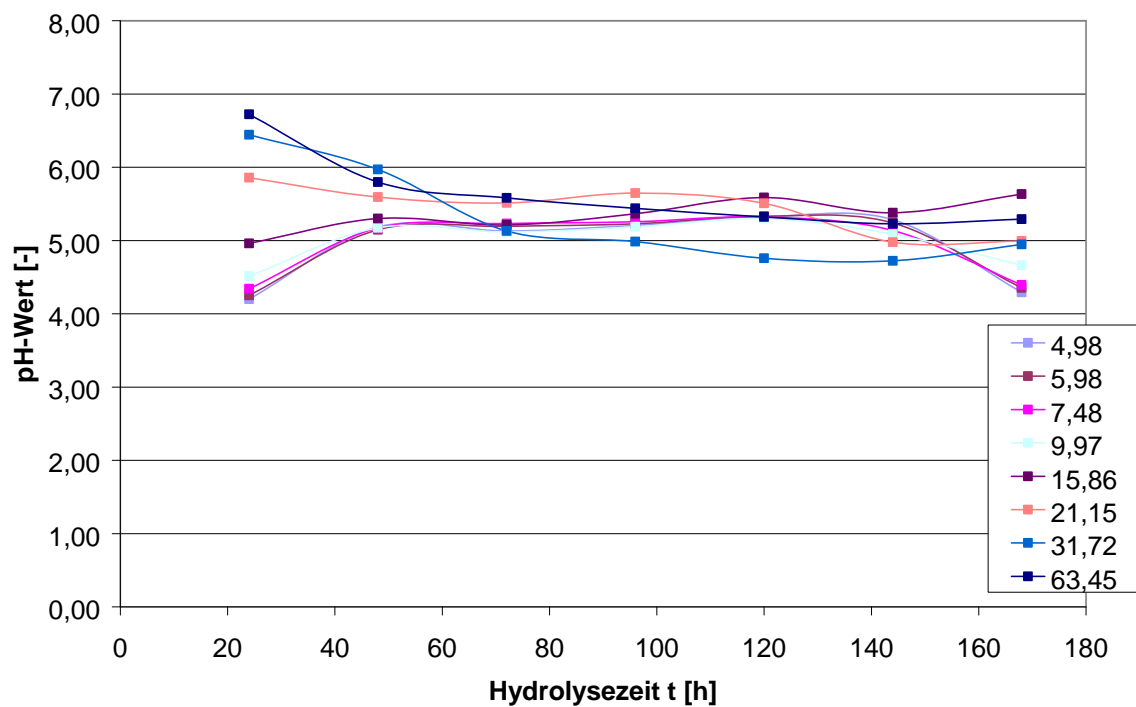


Abbildung A 2: pH-Wert Batchversuch Hydrolyseflüssigkeit: Mischung 1:1 destilliertes Wasser:  
Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Lu 2008-2]

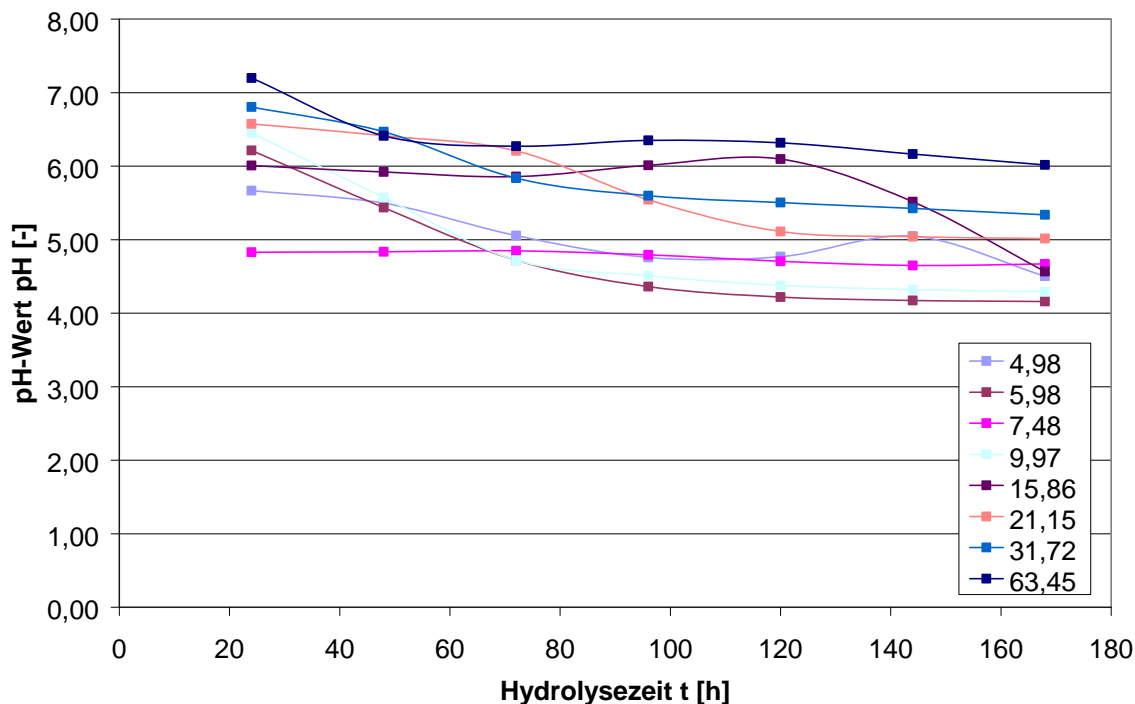


Abbildung A 3: pH-Wert Batchversuche Wasser Hydrolyseflüssigkeit: Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Lu 2008-2]

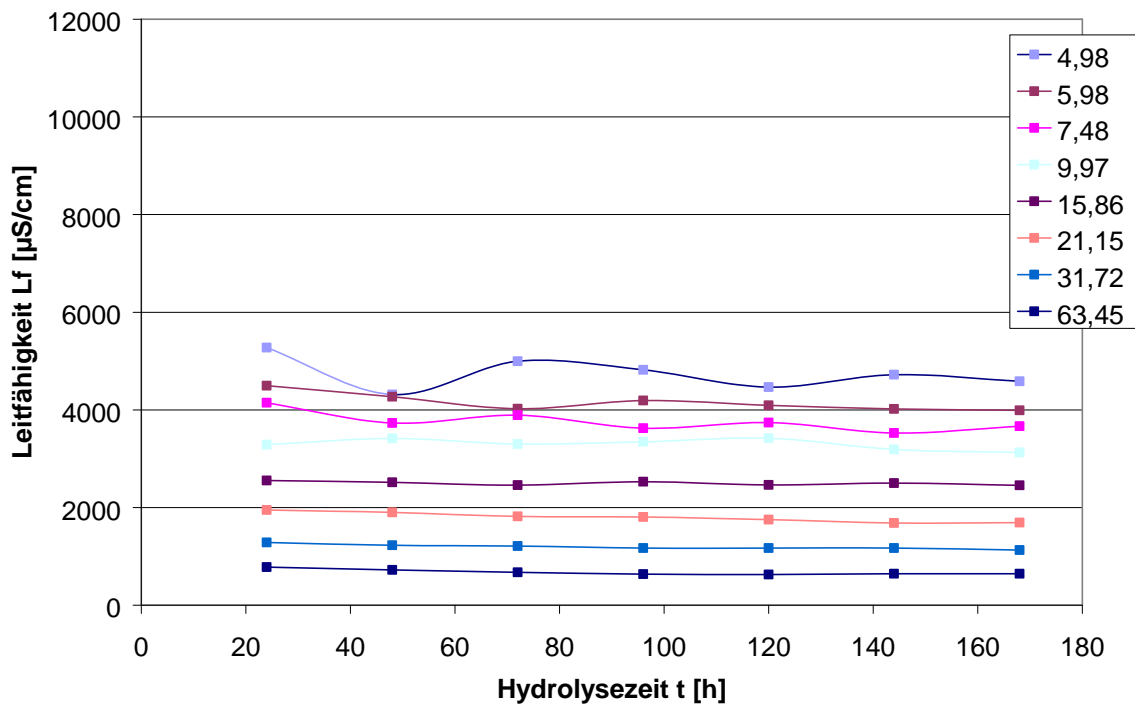


Abbildung A 4: Leitfähigkeit Batchversuch Hydrolyseflüssigkeit: destilliertes Wasser [Werte nach Lu 2008-2]

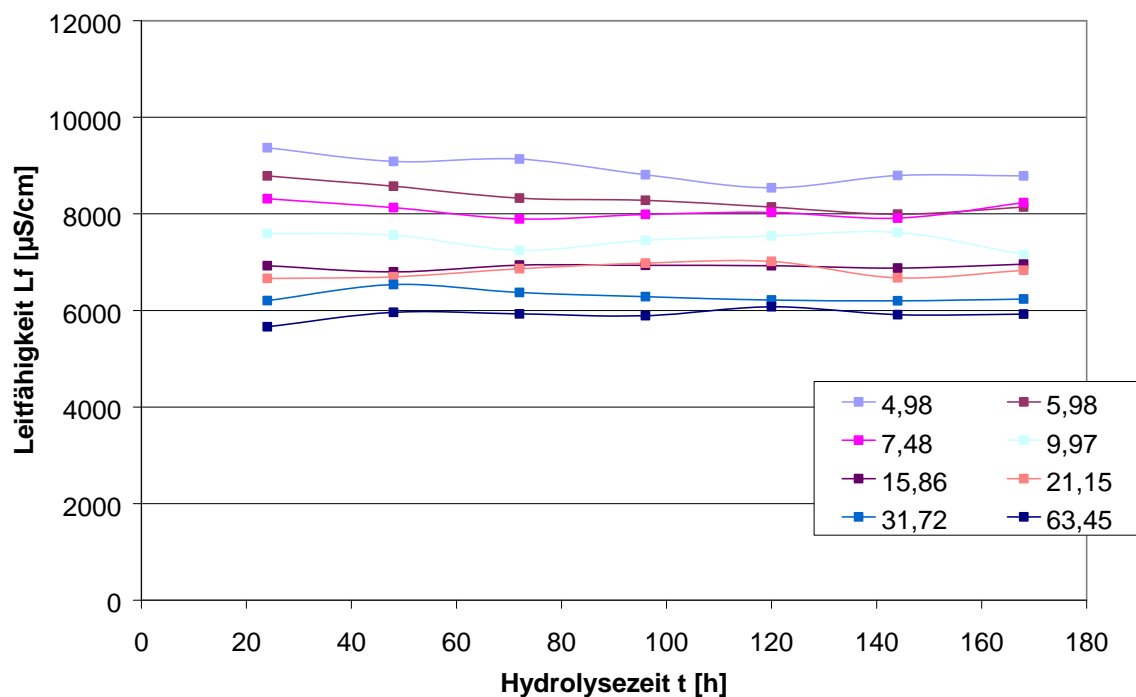


Abbildung A 5: Leitfähigkeit Batchversuche Hydrolyseflüssigkeit: Mischung 1:1 destilliertes Wasser: Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Lu 2008-2]

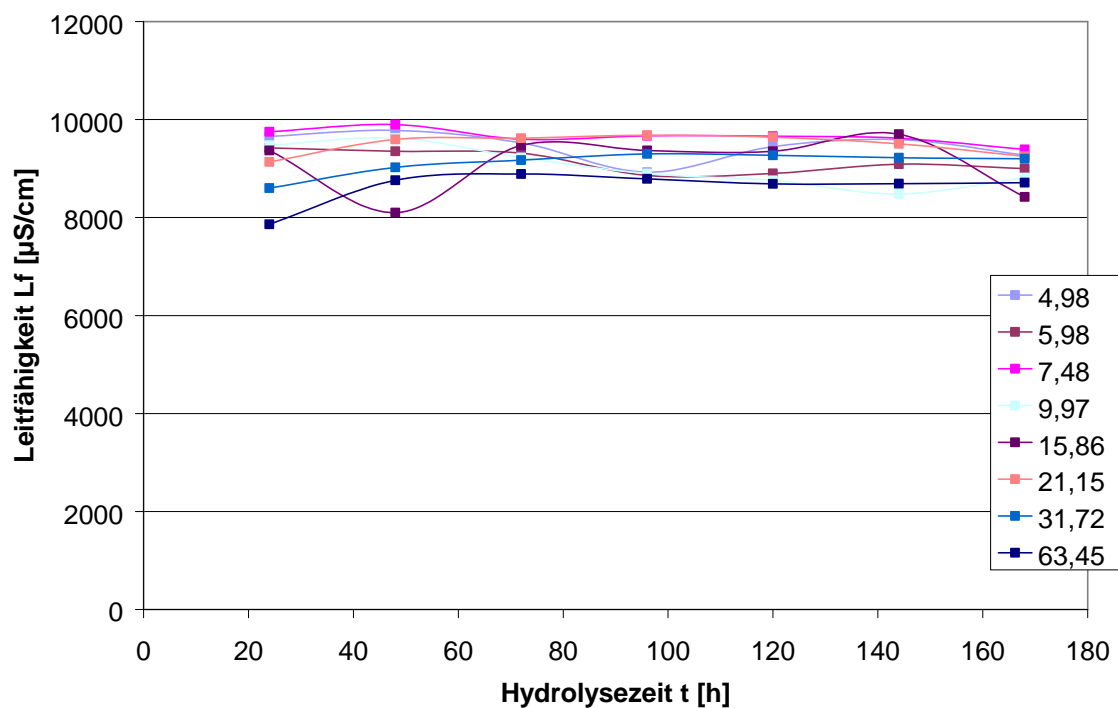


Abbildung A 6: Leitfähigkeit Batchversuch Hydrolyseflüssigkeit: Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Lu 2008-2]

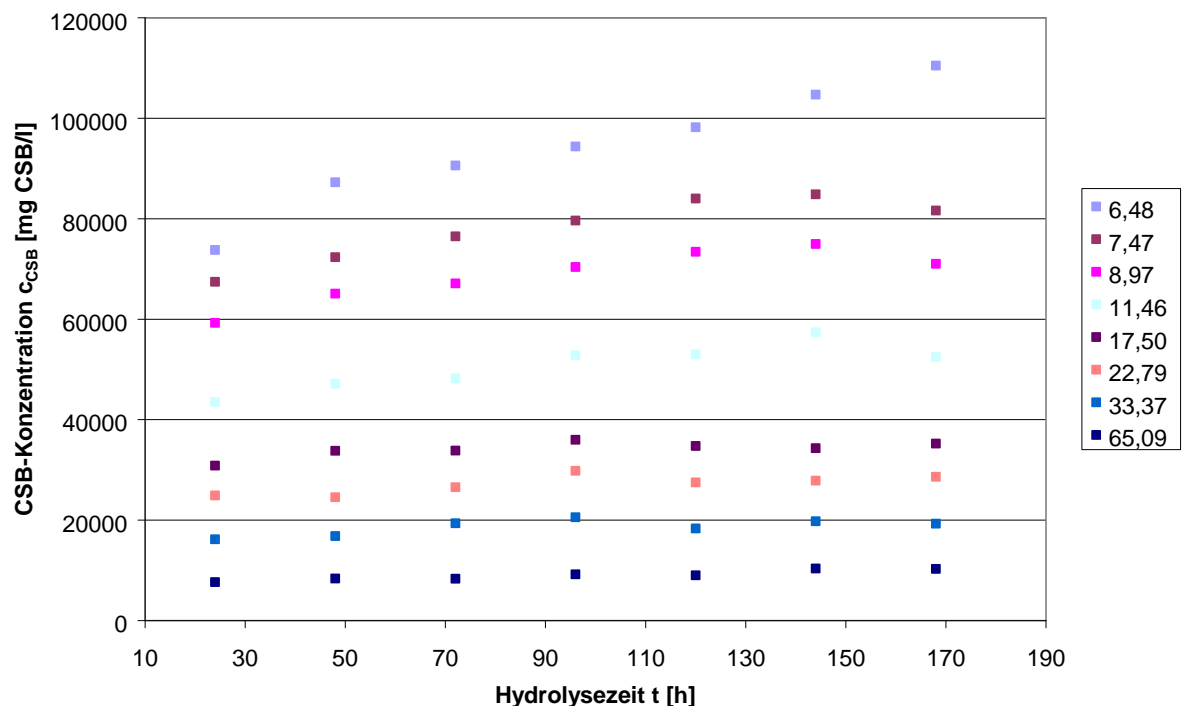


Abbildung A 7: CSB-Konzentration in Abhängigkeit der Hydrolysezeit Hydrolyseflüssigkeit: destilliertes Wasser [mod. Werte nach Lu 2008-2]

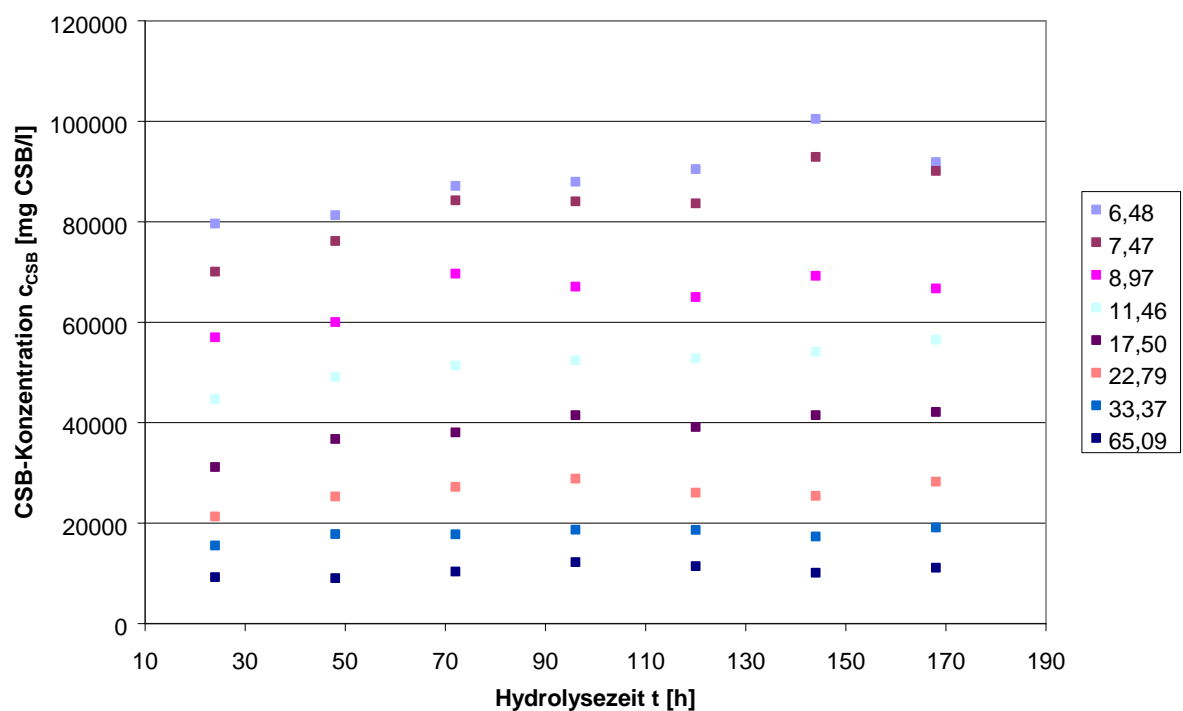


Abbildung A 8: CSB-Konzentration in Abhängigkeit der Hydrolysezeit Hydrolyseflüssigkeit: Mischung 1:1 destilliertes Wasser : Methanreaktorablaufflüssigkeit [Werte nach Lu 2008-2]

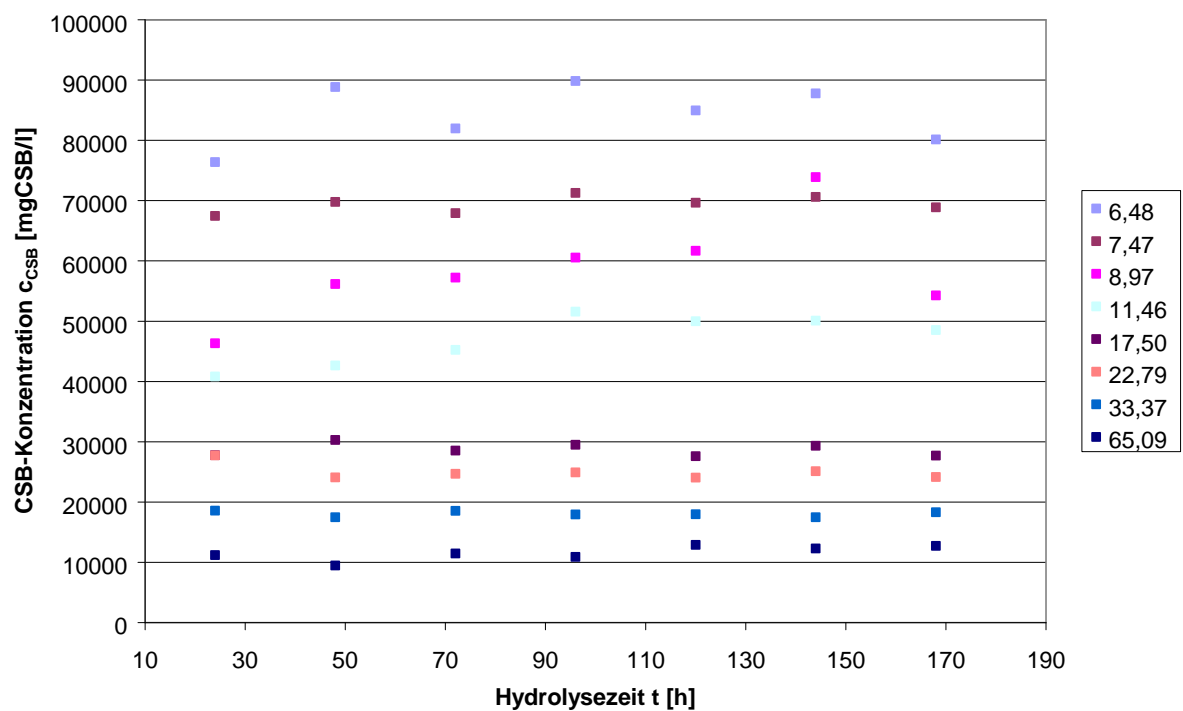


Abbildung A 9: CSB-Konzentration in Abhängigkeit der Hydrolysezeit Hydrolyseflüssigkeit: Methanreaktorablaufflüssigkeit [mod. Werte nach Lu 2008-2]

## Anhang zu 7.2: Einfluss des Rücklaufverhältnisses bei den Pseudo-kontinuierlichen-Parallelversuchen

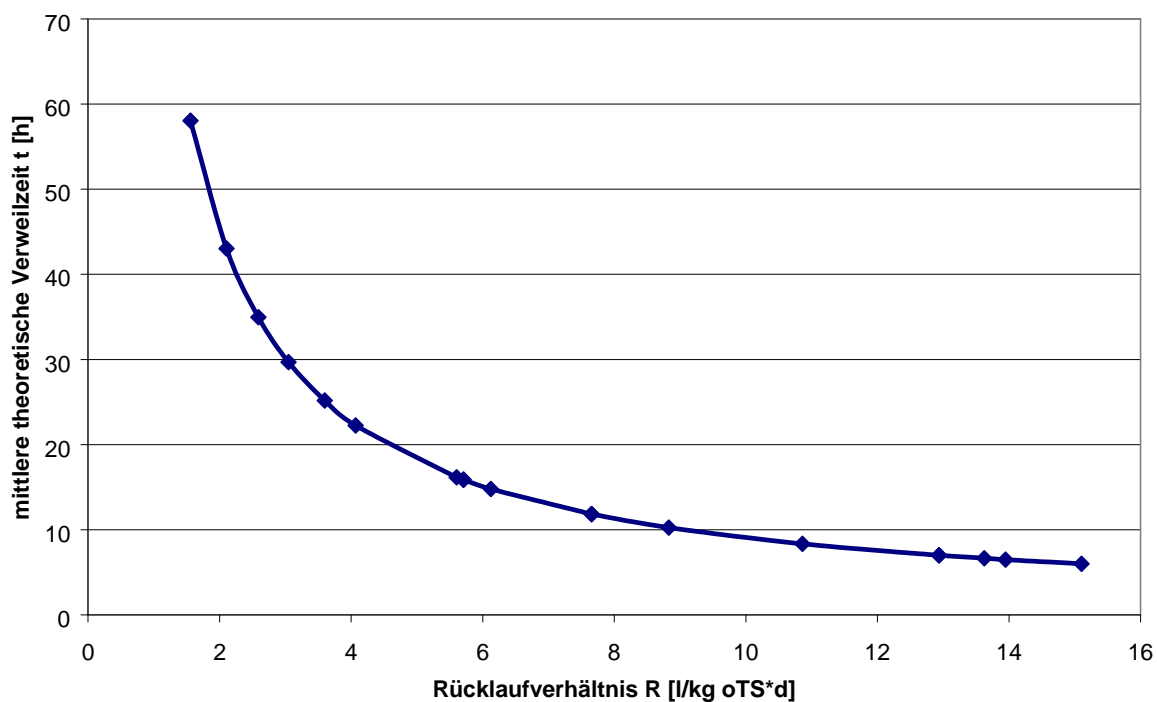


Abbildung A 10: mittlere theoretische Verweilzeit in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis

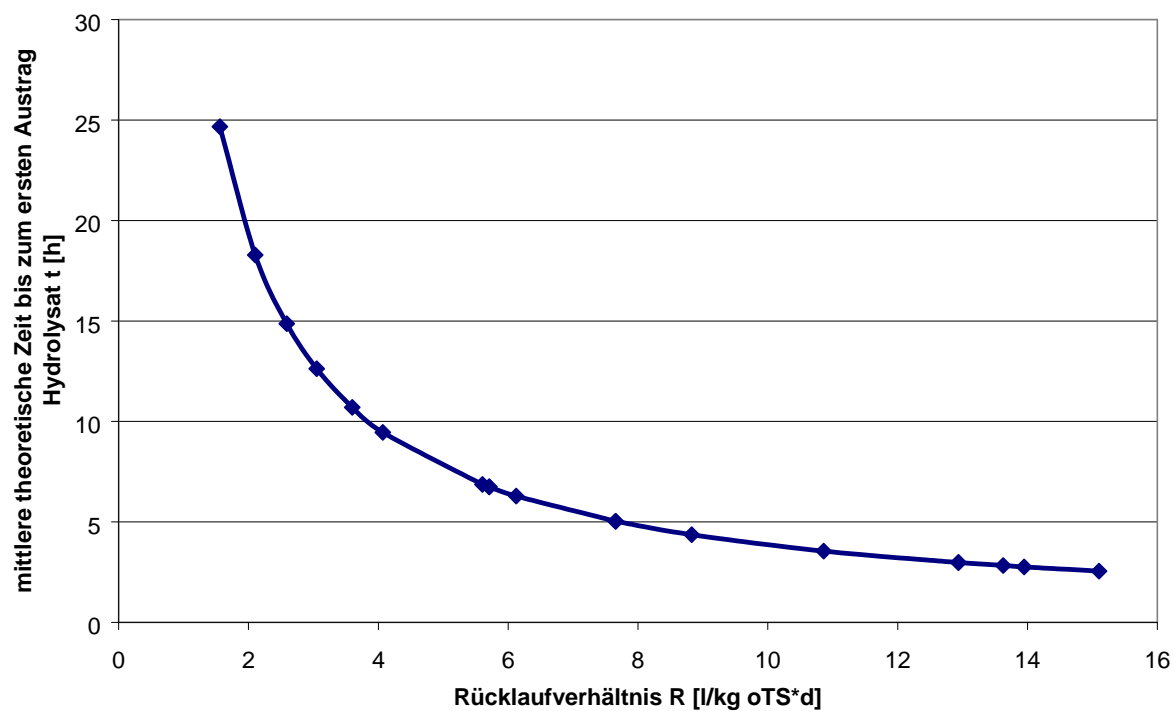


Abbildung A 11: mittlere theoretische Verweilzeit, nachdem das erste Hydrolysat den Hydrolysekreislauf (Probenahmegefäß in Richtung Zwischenspeicher Hydrolysat) verlässt

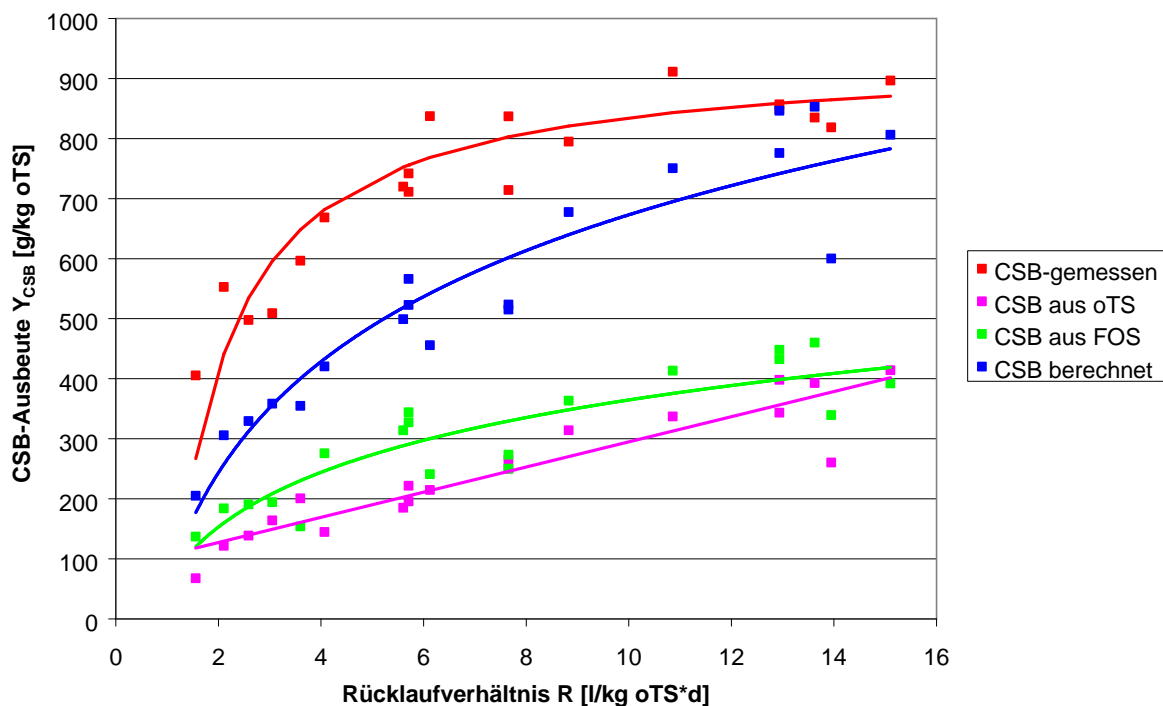


Abbildung A 12: Darstellung der unterschiedlichen Anteile der Hydrolysatinhaltsstoffe am CSB

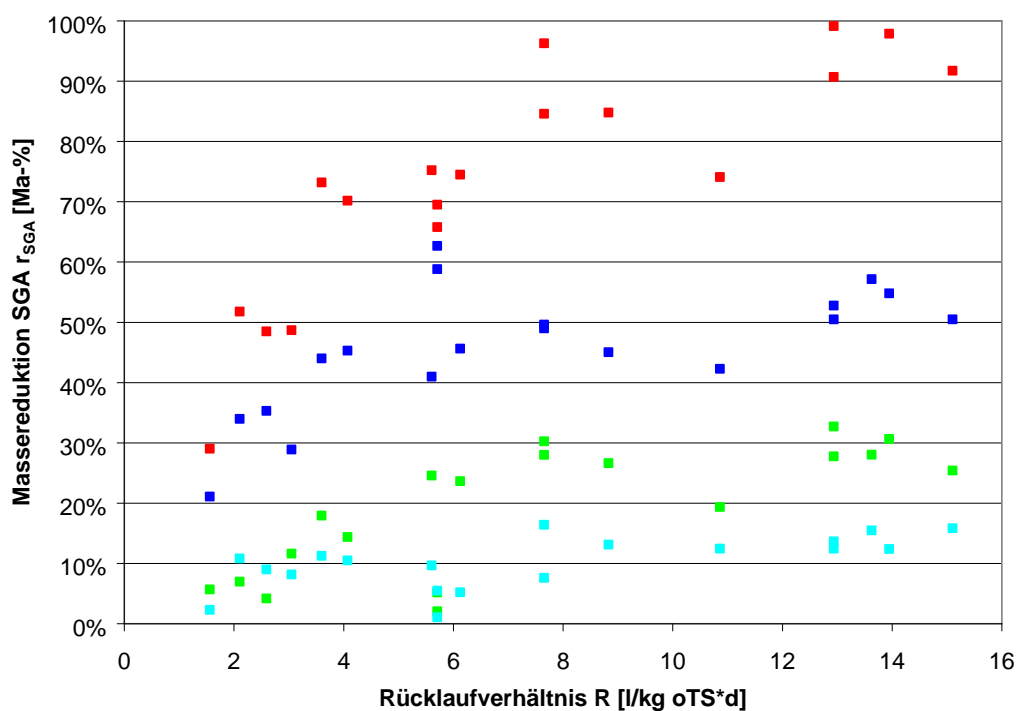


Abbildung A 13: Massereduktion sehr gut abbaubare Stoffe (SGA)



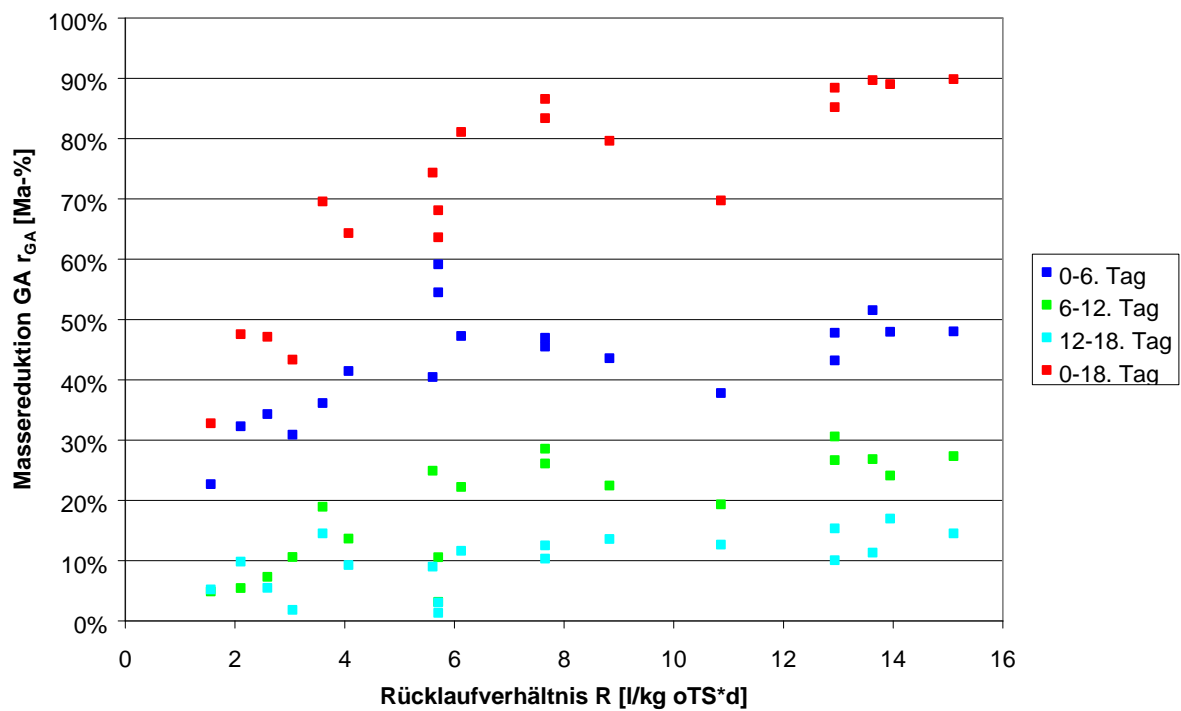


Abbildung A 14: Massereduktion gut abbaubare Stoffe (GA)

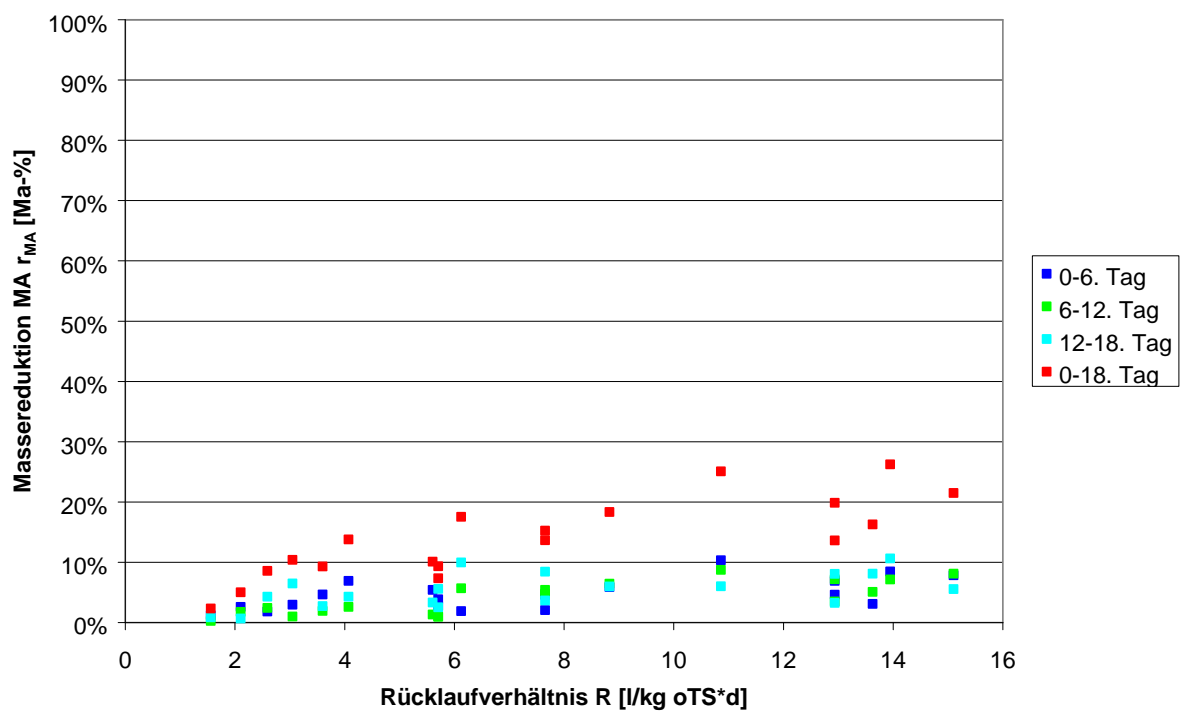


Abbildung A 15: Massereduktion mäßig abbaubare Stoffe (MA)

Tabelle A 4: pH-Werte bei den pseudo-kontinuierlichen Parallelversuchen

Rücklauf	1,56	2,11	2,59	3,05	3,60	4,07	5,60	5,71	5,71	6,12	7,65	7,65	8,83	10,86	12,94	12,94	13,63	13,95	15,10
Hydrolysetag 1	3,85	4,17	3,95	4,12	4,28	4,25	4,42	4,23	4,27	4,94	4,83	4,81	5,01	6,12	6,55	6,33	6,42	6,66	6,47
Hydrolysetag 2	3,99	4,38	4,12	4,18	5,00	4,98	5,64	4,43	4,65	5,02	6,07	5,72	5,23	6,25	6,47	6,33	6,85	6,56	6,40
Hydrolysetag 3	4,12	4,79	4,22	4,22	5,33	5,03	4,91	4,61	5,10	4,69	4,83	4,84	4,21	6,38	6,57	6,52	6,23	6,39	6,39
Hydrolysetag 4	4,08	4,63	4,51	4,35	4,71	4,86	4,63	5,18	4,95	4,68	4,76	4,48	4,23	5,74	6,45	6,65	5,01	6,02	6,20
Hydrolysetag 5	4,09	4,26	4,53	4,58	4,53	4,55	4,54	4,43	4,45	4,70	4,77	4,79	4,56	5,19	4,96	5,04	4,85	5,60	4,96
Hydrolysetag 6	4,23	4,21	4,48	5,12	4,55	4,67	4,38	4,42	4,47	4,68	4,76	4,83	5,19	4,85	4,57	4,58	5,19	5,15	5,22
Hydrolysetag 7	4,33	4,05	4,62	5,03	4,85	4,85	4,44	4,12	4,51	4,88	4,71	4,52	5,13	4,99	4,62	4,85	5,75	5,00	5,29
Hydrolysetag 8	4,39	4,03	4,69	4,95	4,57	4,89	4,52	4,68	4,80	4,81	5,02	5,21	4,95	4,56	5,00	4,52	6,00	4,83	4,73
Hydrolysetag 9	4,28	4,16	4,66	4,88	4,59	4,88	4,51	4,52	4,67	4,95	5,00	5,19	5,07	4,65	5,03	5,03	6,19	5,28	5,74
Hydrolysetag 10	4,18	4,27	4,71	5,00	4,78	4,84	4,66	4,59	4,64	5,02	5,38	6,24	5,28	5,16	4,91	4,89	6,23	6,20	6,34
Hydrolysetag 11	4,16	4,18	4,52	5,23	5,23	4,74	4,62	5,03	4,65	5,06	6,02	6,28	5,64	5,28	5,85	5,21	6,22	6,34	6,51
Hydrolysetag 12	4,22	4,25	4,77	5,03	5,10	4,96	4,70	4,61	4,70	5,24	6,69	6,92	6,02	5,67	5,86	5,67	6,45	6,77	6,75
Hydrolysetag 13	4,18	4,52	4,81	5,12	5,02	5,02	4,78	5,13	4,74	5,84	7,00	6,52	5,98	5,99	6,04	6,49	6,34	6,79	6,94
Hydrolysetag 14	4,35	4,88	4,95	5,11	5,77	5,12	4,90	4,79	4,94	6,02	7,16	7,26	6,25	6,45	6,72	6,73	6,52	7,00	7,03
Hydrolysetag 15	4,32	4,74	5,02	5,08	5,59	5,23	4,99	4,80	5,02	6,04	7,21	7,01	6,29	6,74	6,73	6,86	6,51	7,18	7,18
Hydrolysetag 16	4,37	4,99	4,81	5,06	5,44	5,61	5,21	4,91	5,37	6,23	7,17	7,31	6,58	6,85	6,72	7,03	6,32	7,12	7,31
Hydrolysetag 17	4,25	5,03	4,87	5,09	5,51	5,80	5,18	4,89	5,19	6,29	7,12	7,18	6,85	7,00	6,84	7,19	6,84	7,38	7,29
Hydrolysetag 18	4,68	5,19	5,01	5,11	5,58	5,79	5,09	5,07	5,67	6,39	7,25	7,37	6,74	7,12	6,99	7,00	7,05	7,47	7,49

Tabelle A 5: Leitfähigkeit bei den pseudo-kontinuierlichen Parallelversuchen

Rücklauf	1,56	2,11	2,59	3,05	3,60	4,07	5,60	5,71	5,71	6,12	7,65	7,65	8,83	10,86	12,94	12,94	13,63	13,95	15,10
Hydrolysetag 1	2,69	2,71	2,53	3,00	2,70	2,55	2,84	2,34	2,40	2,42	2,92	2,72	2,78	1,99	2,23	2,56	2,85	2,11	2,02
Hydrolysetag 2	2,52	3,16	2,45	2,59	2,38	2,64	1,26	1,80	1,86	3,13	2,67	2,57	2,94	2,24	2,18	1,30	2,64	1,27	1,88
Hydrolysetag 3	2,70	2,92	2,61	2,85	2,18	1,99	1,74	1,88	2,07	3,05	2,60	2,62	2,76	2,13	1,26	1,28	2,69	1,44	1,20
Hydrolysetag 4	2,60	2,56	2,58	2,96	1,85	2,13	1,66	1,82	1,63	3,15	2,71	2,70	2,79	2,22	2,24	2,32	2,71	2,55	2,23
Hydrolysetag 5	2,49	2,45	2,54	2,46	1,88	2,23	1,68	1,67	1,72	3,27	2,76	2,79	2,75	2,20	2,80	2,66	2,75	2,64	2,21
Hydrolysetag 6	2,70	2,41	2,35	2,95	1,92	2,22	1,71	1,67	1,65	3,48	2,76	2,74	2,82	2,24	2,42	2,21	2,64	2,60	2,19
Hydrolysetag 7	2,63	2,34	2,50	3,01	2,01	2,46	1,75	1,70	1,70	3,50	2,77	2,71	2,87	2,29	2,40	1,99	2,66	2,62	2,13
Hydrolysetag 8	2,65	2,44	2,24	3,12	2,03	2,51	1,77	1,75	1,90	3,64	2,81	2,75	2,90	2,31	2,31	1,77	2,60	2,62	2,15
Hydrolysetag 9	2,63	2,52	2,51	3,00	2,09	2,31	1,88	1,84	2,04	3,84	2,80	2,77	2,76	2,30	2,32	2,13	2,63	2,63	2,19
Hydrolysetag 10	2,91	2,62	2,64	2,97	2,11	2,38	1,83	1,84	1,82	3,75	2,76	2,70	2,82	2,25	2,29	2,12	2,68	2,55	2,06
Hydrolysetag 11	2,68	2,54	2,58	2,85	2,22	2,41	1,74	1,82	2,00	3,70	2,75	2,69	2,51	2,26	2,28	2,25	2,65	2,64	2,00
Hydrolysetag 12	2,60	2,56	2,57	2,89	2,19	2,22	1,83	1,89	2,03	3,74	2,74	2,74	2,78	2,27	2,30	2,26	2,61	2,69	2,08
Hydrolysetag 13	2,64	2,60	2,51	2,91	2,17	2,35	1,84	2,00	2,20	3,76	2,84	2,85	2,69	2,29	2,31	2,23	2,54	2,81	2,18
Hydrolysetag 14	2,63	2,61	2,55	2,99	2,24	2,36	1,81	2,01	1,96	3,69	2,91	2,91	2,51	2,34	2,31	2,25	2,59	2,79	2,31
Hydrolysetag 15	2,68	2,61	2,50	3,01	2,14	2,37	1,81	1,98	1,98	3,64	2,90	2,94	2,52	2,31	2,33	2,29	2,67	2,83	2,22
Hydrolysetag 16	2,73	2,61	2,60	3,00	2,20	2,30	1,81	2,11	2,16	3,66	2,88	2,86	2,54	2,24	2,32	2,28	2,71	2,85	2,32
Hydrolysetag 17	2,60	2,57	2,49	3,18	2,13	2,21	1,80	2,04	2,06	3,56	2,87	2,66	2,61	2,25	2,35	2,31	2,70	2,95	2,41
Hydrolysetag 18	2,62	2,55	2,63	2,78	2,12	2,56	1,82	2,12	2,15	3,47	2,87	2,86	2,58	2,34	2,38	2,37	2,74	2,89	2,37

## Anhang zu 7.2: Einfluss des Rücklaufverhältnisses bei den Pseudo-kontinuierlichen-Reihenversuchen

Tabelle A 6: oTS-Massereduktion in Abhängigkeit der Flüssigkeitsstromführung bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen [Ma-%]

Rücklaufmengenverhältnis [l/d*kg TS]	0-6. Tag	6-12. Tag	12-18. Tag	0-18. Tag
2,11 Parallel	30,49%	4,89%	9,00%	44,38%
2,11 Gleichstrom	28,65%	3,19%	7,90%	39,74%
2,11 Gegenstrom	32,49%	5,01%	13,77%	51,27%
5,60 Parallel	36,59%	20,96%	8,10%	65,64%
5,60 Gleichstrom	34,88%	19,46%	9,08%	63,42%
5,60 Gegenstrom	35,06%	18,69%	14,29%	68,04%
8,83 Parallel	38,29%	21,45%	11,23%	70,97%
8,83 Gleichstrom	37,49%	20,90%	10,07%	68,46%
8,83 Gegenstrom	38,10%	22,64%	15,31%	76,05%
12,94 Parallel	42,77%	22,56%	14,42%	79,75%
12,94 Gleichstrom	42,89%	23,51%	14,88%	81,28%
12,94 Gegenstrom	40,75%	25,96%	16,95%	83,66%
15,10 Parallel	42,93%	23,09%	17,36%	83,37%
15,10 Gleichstrom	40,58%	20,65%	16,71%	77,94%
15,10 Gegenstrom	42,34%	22,49%	18,45%	83,28%

Tabelle A 7: CSB-Austrag in Abhängigkeit der Flüssigkeitsstromführung bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen [g/kg<sub>oTS</sub>]

Rücklaufmengenverhältnis [l/d*kg TS]	0-6. Tag	6-12. Tag	12-18. Tag	0-18. Tag
2,11 Parallel	192,64	237,72	122,34	552,70
2,11 Gleichstrom	321,68	94,85	92,13	508,66
2,11 Gegenstrom	365,49	162,84	101,72	630,05
5,60 Parallel	268,41	269,05	182,58	720,04
5,60 Gleichstrom	387,92	253,28	62,47	703,67
5,60 Gegenstrom	403,64	229,80	107,68	741,12
8,83 Parallel	462,84	243,85	88,19	794,88
8,83 Gleichstrom	449,56	233,52	60,12	743,20
8,83 Gegenstrom	468,24	275,56	105,11	848,91
12,94 Parallel	474,00	325,00	49,43	848,43
12,94 Gleichstrom	508,28	246,98	51,64	806,90
12,94 Gegenstrom	502,40	271,88	124,61	898,89
15,10 Parallel	493,48	353,00	49,99	896,47
15,10 Gleichstrom	468,52	249,40	108,55	826,46
15,10 Gegenstrom	500,72	274,58	111,97	887,27

Tabelle A 8: FOS-Austrag in Abhängigkeit der Flüssigkeitsstromführung bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen [g/kg<sub>oTS</sub>]

Rücklaufmengenverhältnis [l/d*kg TS]	0-6. Tag	6-12. Tag	12-18. Tag	0-18. Tag
2,11 Parallel	41,91	88,30	42,32	172,53
2,11 Gleichstrom	52,61	100,09	54,23	206,93
2,11 Gegenstrom	63,84	114,37	74,84	253,05
5,60 Parallel	93,91	131,38	69,43	294,72
5,60 Gleichstrom	102,01	148,94	70,08	321,03
5,60 Gegenstrom	111,46	150,30	88,26	350,02
8,83 Parallel	145,89	156,43	38,65	340,97
8,83 Gleichstrom	169,43	170,81	23,11	363,35
8,83 Gegenstrom	201,73	165,73	74,29	441,75
12,94 Parallel	133,24	201,06	71,32	405,62
12,94 Gleichstrom	156,82	188,79	105,94	451,55
12,94 Gegenstrom	141,96	194,21	124,19	460,36
15,10 Parallel	143,85	139,12	85,00	367,97
15,10 Gleichstrom	183,60	152,39	54,13	390,12
15,10 Gegenstrom	106,87	208,49	109,45	424,81

Tabelle A 9: oTS-Austrag in Abhängigkeit der Flüssigkeitsstromführung bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen [g/kg<sub>oTS</sub>]

Rücklaufmengenverhältnis [l/d*kg TS]	0-6. Tag	6-12. Tag	12-18. Tag	0-18. Tag
2,11 Parallel	68,10	26,30	7,10	101,50
2,11 Gleichstrom	32,19	10,84	8,02	51,05
2,11 Gegenstrom	34,59	9,99	4,35	48,93
5,60 Parallel	75,30	50,90	28,10	154,30
5,60 Gleichstrom	60,18	40,37	13,94	114,49
5,60 Gegenstrom	54,99	60,41	12,40	127,80
8,83 Parallel	169,10	88,80	3,80	261,70
8,83 Gleichstrom	150,72	80,76	0,13	231,61
8,83 Gegenstrom	182,49	50,18	1,95	234,62
12,94 Parallel	125,80	138,90	21,60	286,30
12,94 Gleichstrom	152,44	120,06	16,42	288,92
12,94 Gegenstrom	108,70	110,49	11,07	230,26
15,10 Parallel	174,20	114,00	56,80	345,00
15,10 Gleichstrom	123,72	99,85	12,46	236,03
15,10 Gegenstrom	134,58	102,41	18,57	255,56

Tabelle A 10: durchschnittliche pH-Werte bei Rücklauf 2,11 l/kg<sub>oTS</sub>\*d

Rücklauf: 2,11 l/kg oTS*d	Gegenstrom			Gleichstrom		
	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13
Verweiltage im Reaktor						
1	4,06	4,01	3,99	4,01	4,00	3,88
2	4,12	4,03	3,99	4,01	4,01	3,95
3	4,56	4,05	4,01	4,02	4,01	3,94
4	4,68	4,01	4,02	4,03	3,99	4,01
5	4,88	4,05	4,05	4,00	3,95	4,00
6	4,89	4,06	4,01	4,02	3,90	3,96

Tabelle A 11: durchschnittliche pH-Werte bei Rücklauf 5,60 l/kg<sub>oTS</sub>\*d

Rücklauf: 5,60 l/kg oTS*d	Gegenstrom			Gleichstrom		
	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13
Verweiltage im Reaktor						
1	5,80	5,02	4,01	4,01	4,00	3,98
2	6,65	5,09	4,00	4,12	4,02	4,05
3	6,74	5,23	3,95	4,35	4,12	4,15
4	6,79	5,41	4,09	4,56	4,35	4,27
5	6,95	5,63	4,58	4,55	4,39	4,37
6	7,01	5,84	4,96	5,12	5,04	4,85

Tabelle A 12: durchschnittliche pH-Werte bei Rücklauf 8,83 l/kg<sub>oTS</sub>\*d

Rücklauf: 8,83 l/kg oTS*d	Gegenstrom			Gleichstrom		
	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13
Verweiltage im Reaktor						
1	6,32	5,01	4,12	5,18	4,01	3,98
2	6,58	5,23	4,23	5,23	4,52	4,32
3	6,64	5,65	4,56	5,45	4,65	4,44
4	6,73	5,89	4,58	5,89	5,08	4,50
5	6,89	6,01	4,67	5,74	5,50	4,85
6	7,01	6,23	4,79	5,83	5,55	4,99

Tabelle A 13: durchschnittliche pH-Werte bei Rücklauf 12,94 l/kg<sub>oTS</sub>\*d

Rücklauf: 12,94 l/kg oTS*d	Gegenstrom			Gleichstrom		
	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13
Verweiltage im Reaktor						
1	6,58	6,32	4,23	5,02	4,19	4,02
2	6,72	6,34	4,96	5,23	5,01	4,44
3	6,98	6,38	5,23	5,69	5,24	4,65
4	7,02	6,42	5,56	5,71	5,09	4,68
5	7,13	6,50	5,89	6,02	5,13	4,85
6	7,15	6,53	6,00	6,32	5,19	4,99

Tabelle A 14: durchschnittliche pH-Werte bei Rücklauf 15,10 l/kg<sub>oTS</sub>\*d

Rücklauf: 15,10 l/kg oTS*d	Gegenstrom			Gleichstrom		
	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13	Hydrolyse-reaktor 11	Hydrolyse-reaktor 12	Hydrolyse-reaktor 13
Verweiltage im Reaktor						
1	6,85	6,58	5,15	5,13	4,65	4,59
2	6,98	6,88	5,65	5,42	4,89	4,82
3	7,03	6,96	5,85	5,68	5,19	5,00
4	7,15	6,92	6,01	5,99	5,23	5,12
5	7,19	7,01	6,03	6,19	5,16	5,26
6	7,25	6,89	6,19	6,64	5,20	5,02

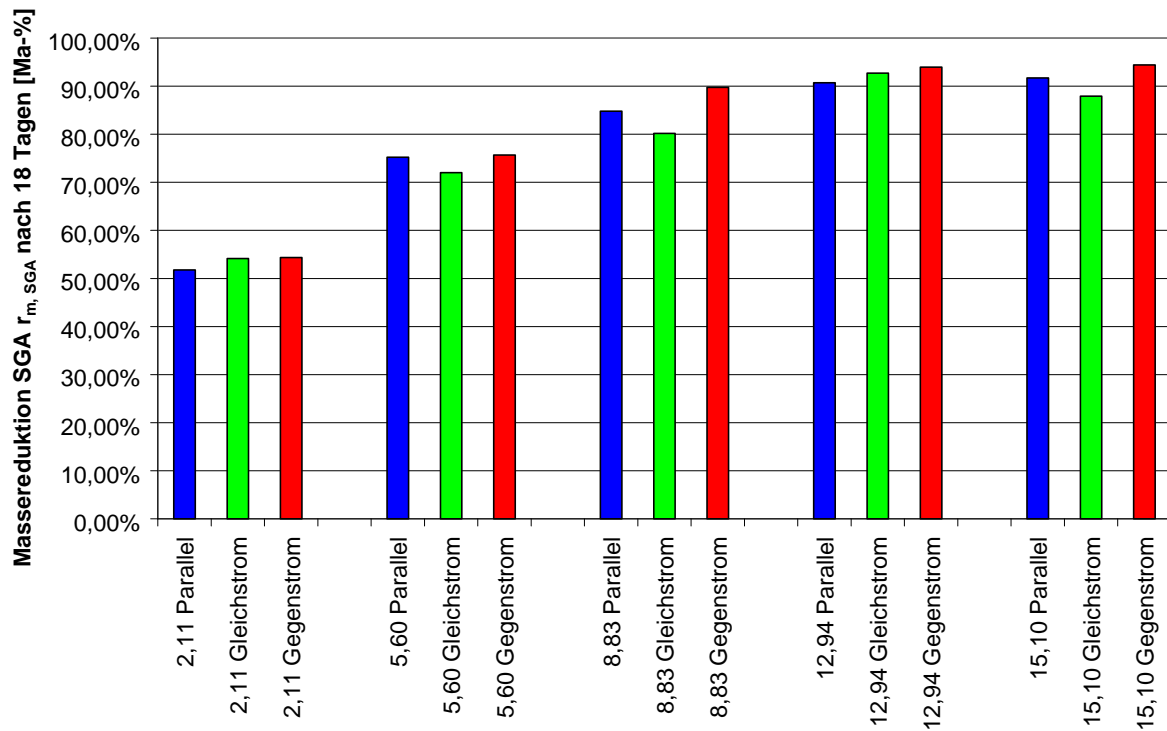


Abbildung A 16: Massereduktion sehr gut abbaubare Stoffe (SGA)

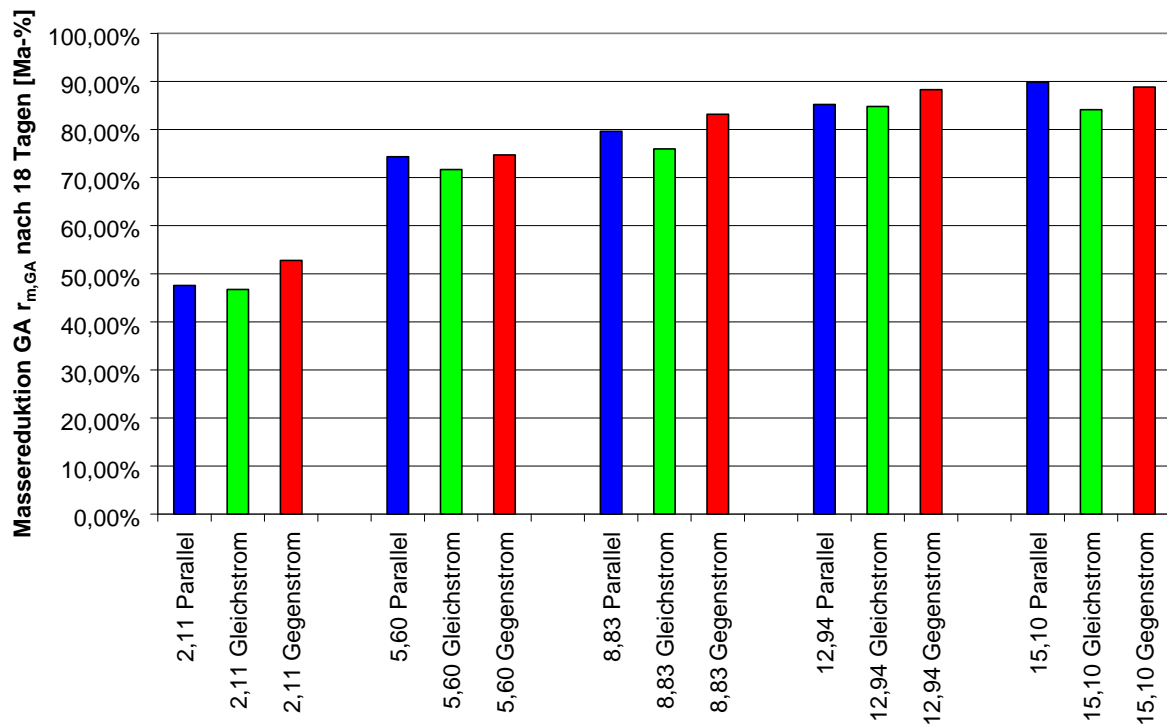


Abbildung A 17: Massereduktion gut abbaubare Stoffe (GA)

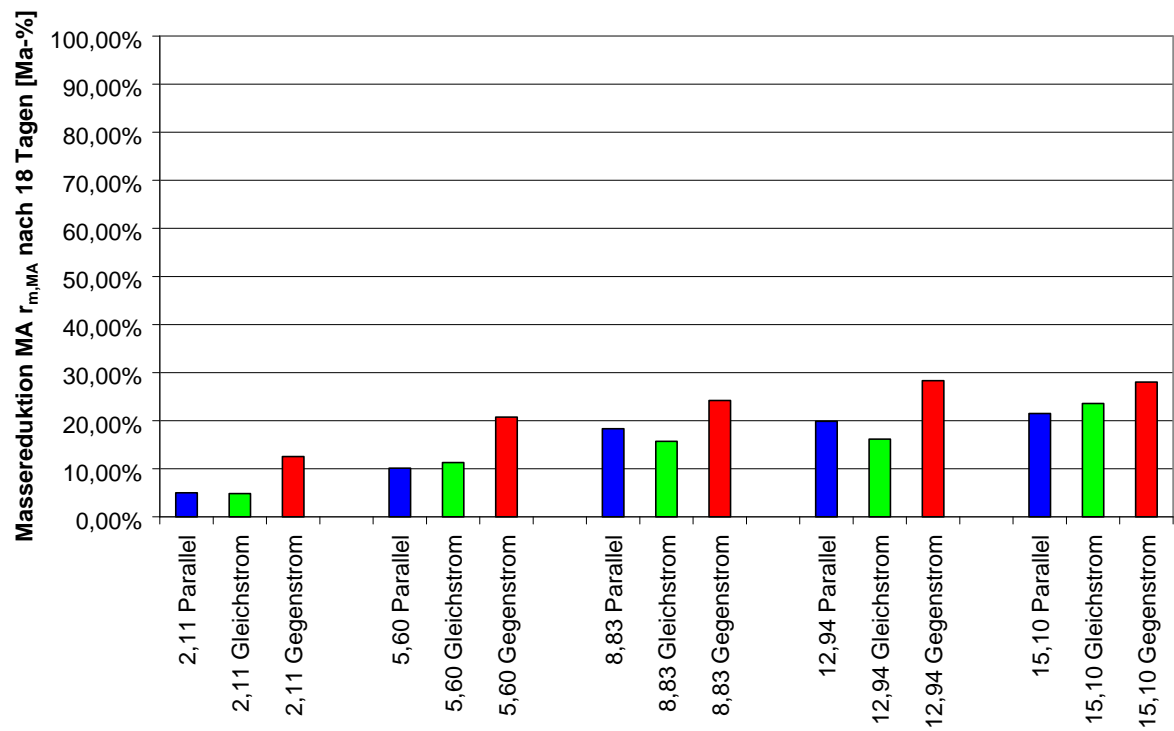


Abbildung A 18: Massereduktion mäßig abbaubare Stoffe (MA)

## Anhang zu 7.4: Einfluss des pH-Wertes

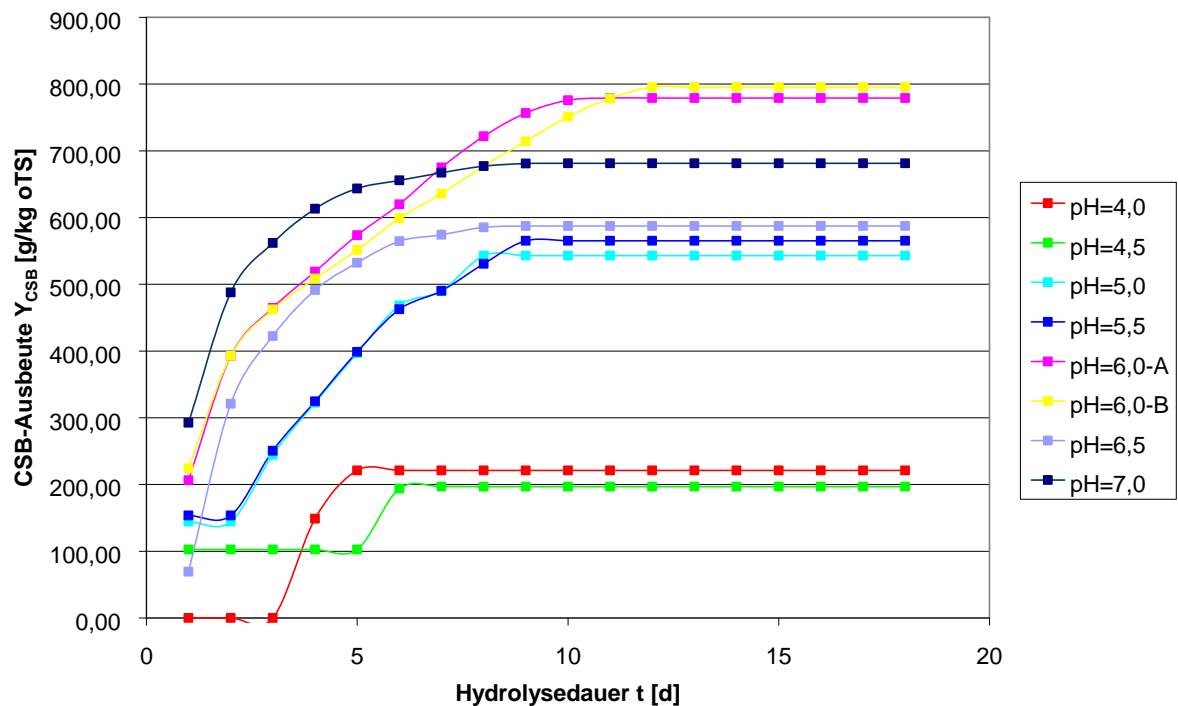


Abbildung A 19: pH-Wert-Verlauf der Versuche [mod. Werte nach Lu 2008-1]

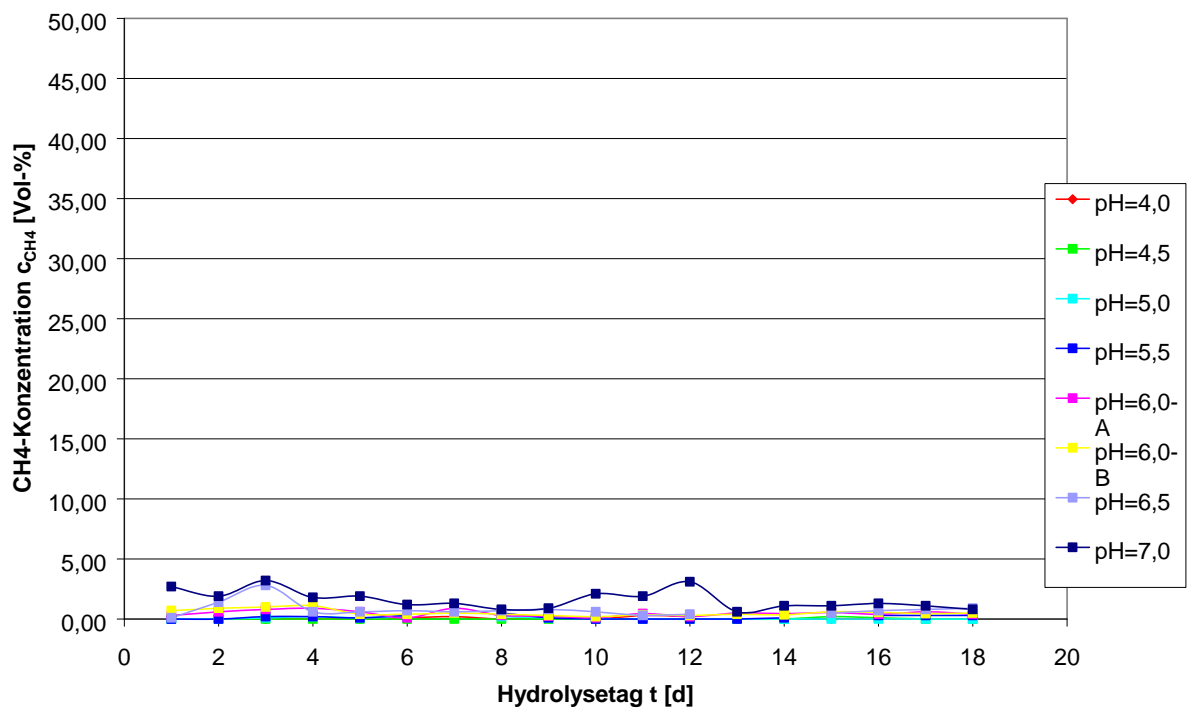


Abbildung A 20: Entwicklung der Methangehaltes im Hydrolysegas über die Versuchsdauer [mod. Werte nach Lu 2008-1]

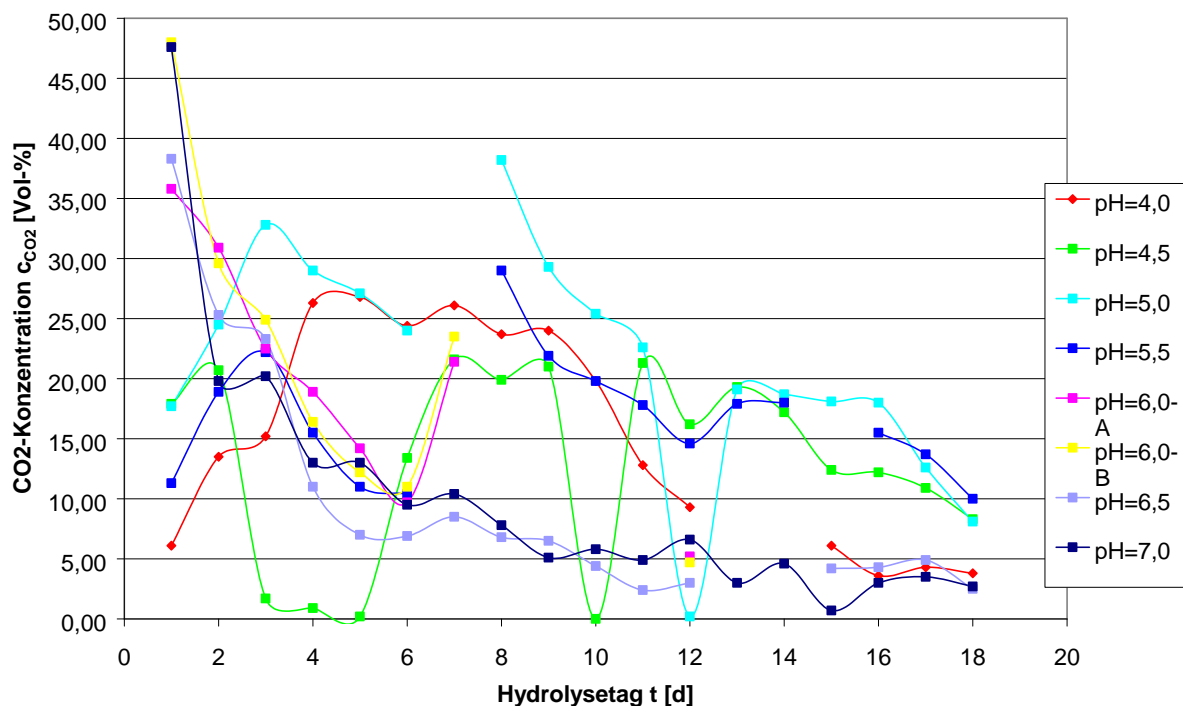


Abbildung A 21: Entwicklung der Kohlendioxidgehaltes im Hydrolysegas über die Versuchsdauer [mod. Werte nach Lu 2008-1]

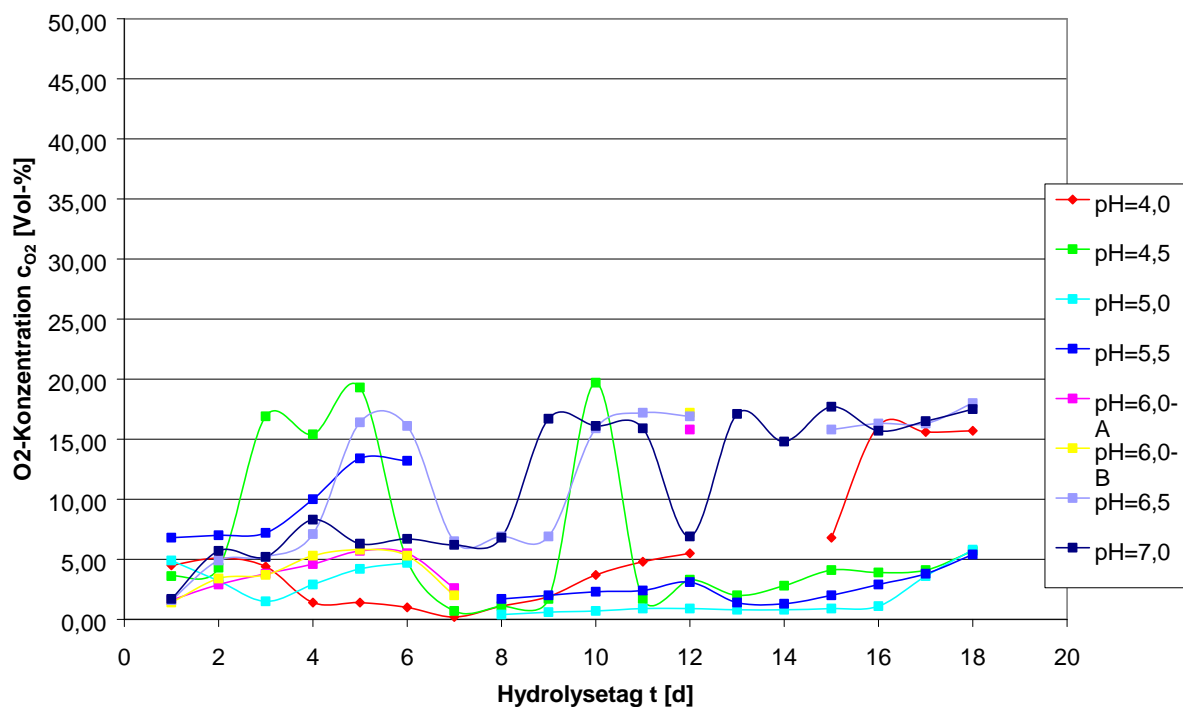


Abbildung A 22: Entwicklung der Sauerstoffgehaltes im Hydrolysegas über die Versuchsdauer [mod. Werte nach Lu 2008-1]



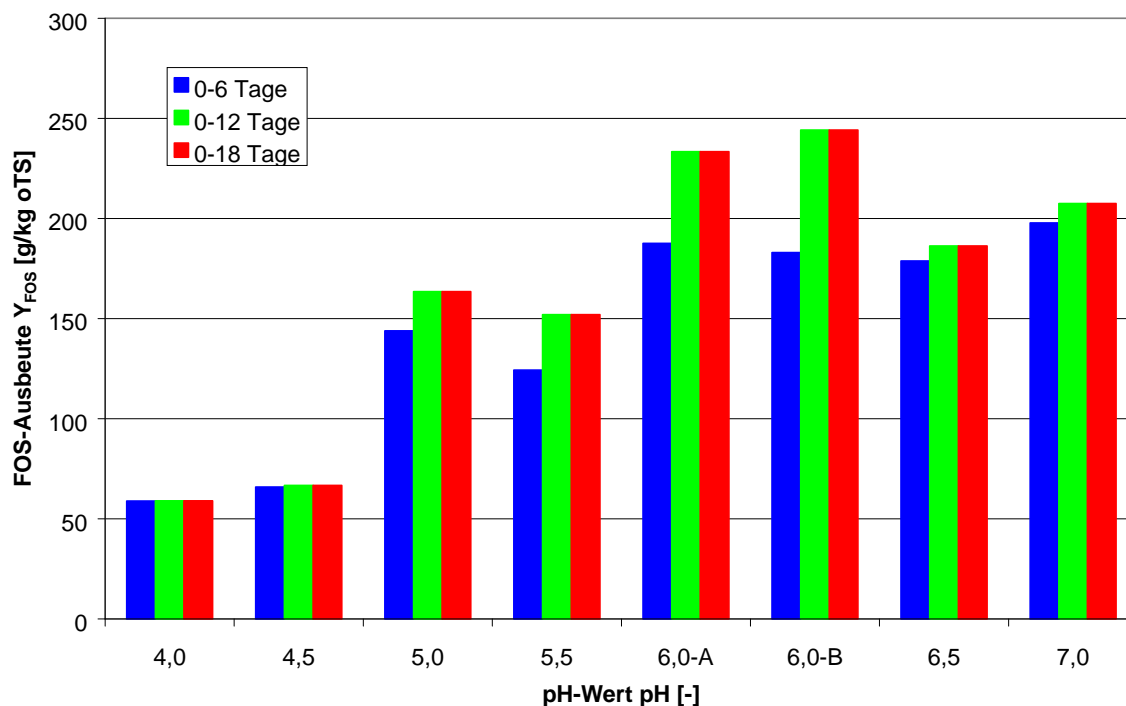


Abbildung A 23: FOS-Ausbeute in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert  
[mod. Werte nach Lu 2008-1]

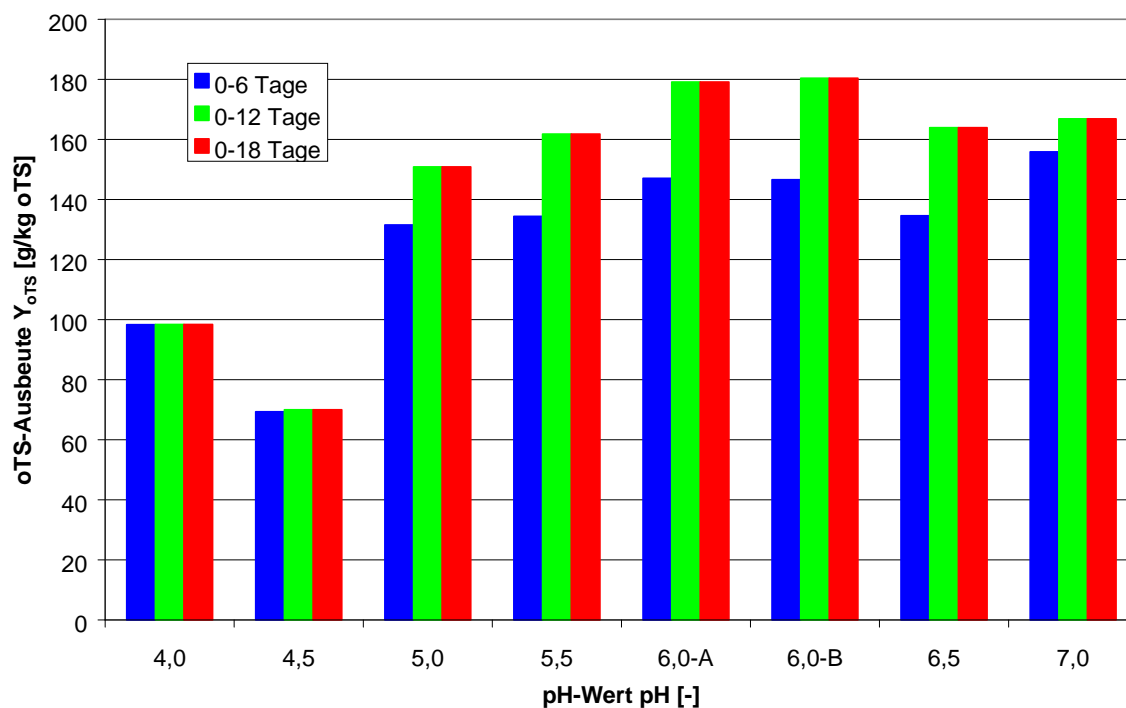


Abbildung A 24: oTS-Ausbeute Feststoff in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert  
[mod. Werte nach Lu 2008-1]

## Anhang zu 8.1: Modellierungsansatz für die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung

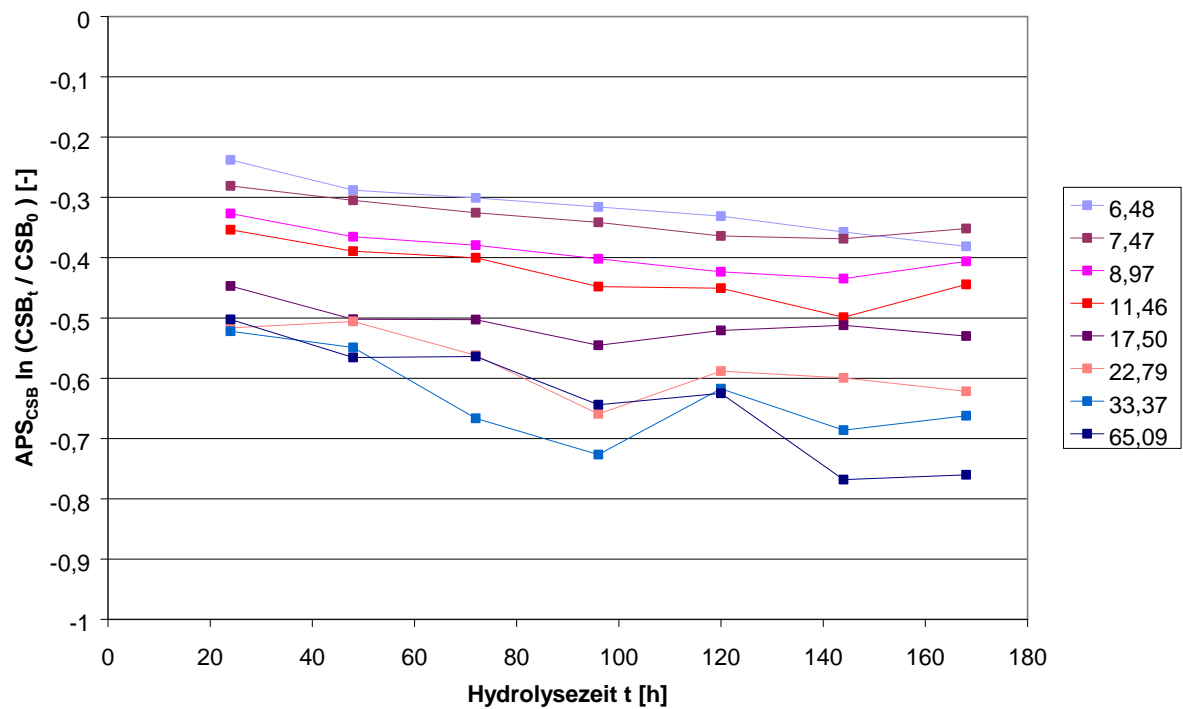


Abbildung A 25: APS<sub>CSB</sub> ; Verdünnungsmedium destilliertes Wasser [mod. Werte nach Lu 2008-2]

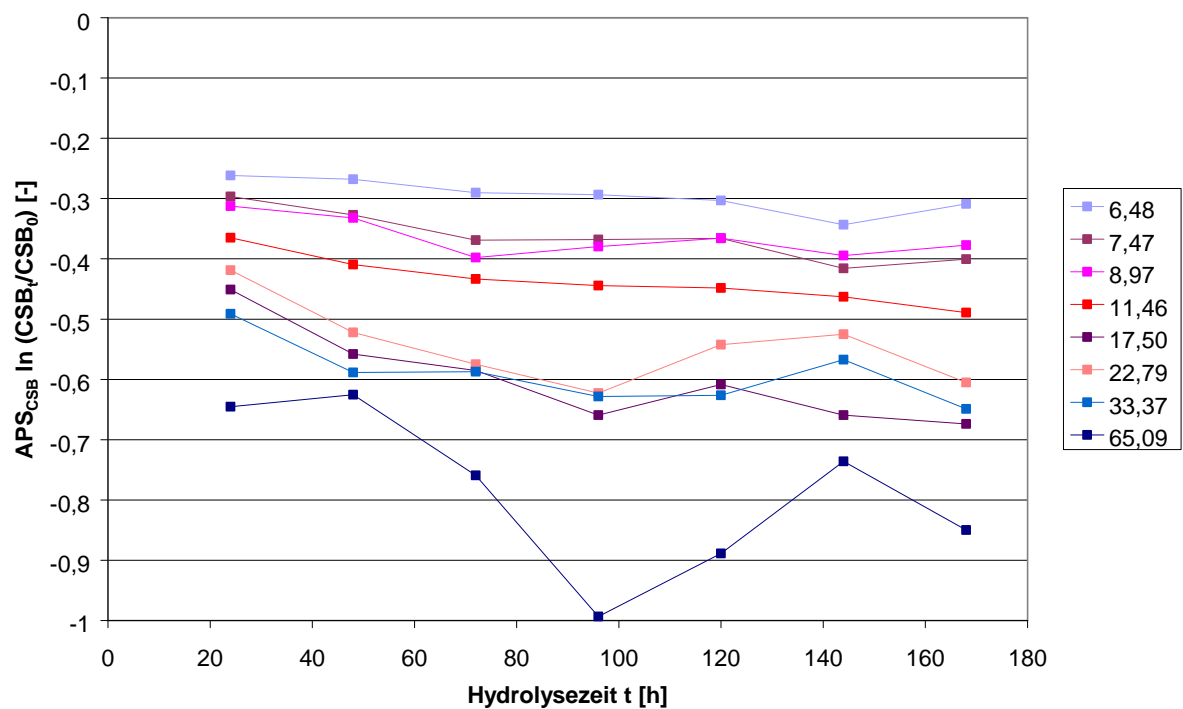


Abbildung A 26: APS<sub>CSB</sub> ; Verdünnungsmedium Mischung destilliertes Wasser : Methanreaktorablaufflüssigkeit 1:1 [mod. Werte nach Lu 2008-2]

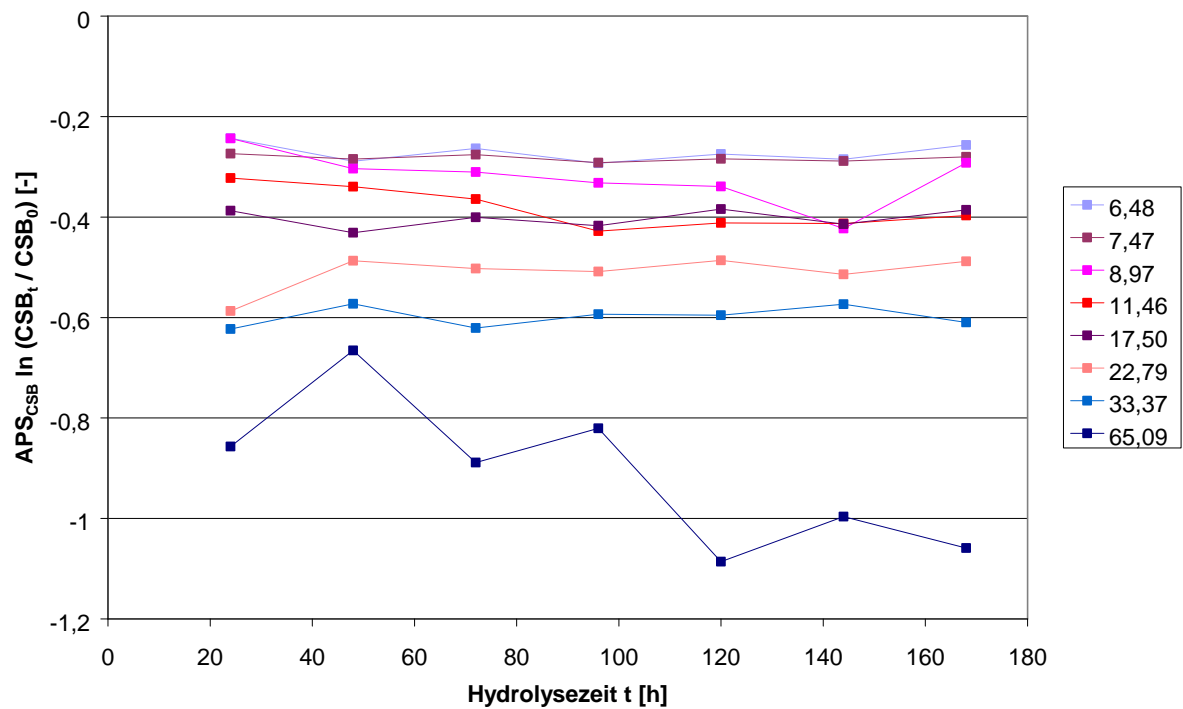


Abbildung A 27:  $APS_{CSB}$  ; Verdünnungsmedium Methanreaktorablaufflüssigkeit  
[mod. Werte nach Lu 2008-2]

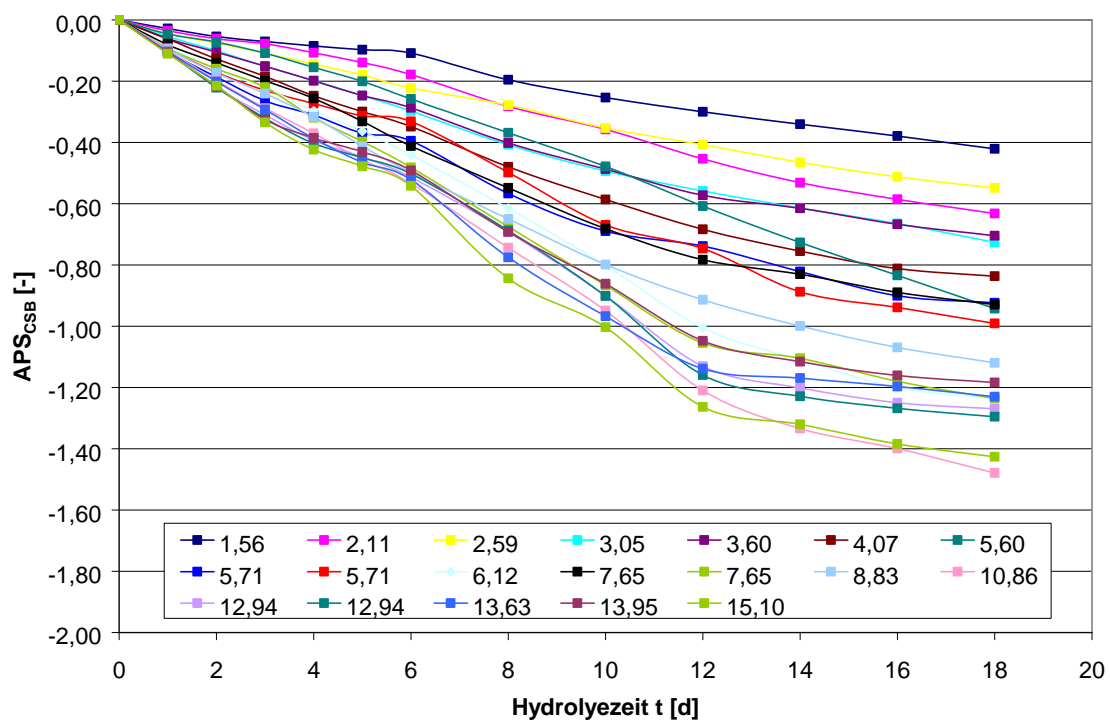


Abbildung A 28:  $APS_{CSB}$  Parallelversuche

## Hydrolysekonstanten Pseudo-kontinuierliche-Parallelversuche

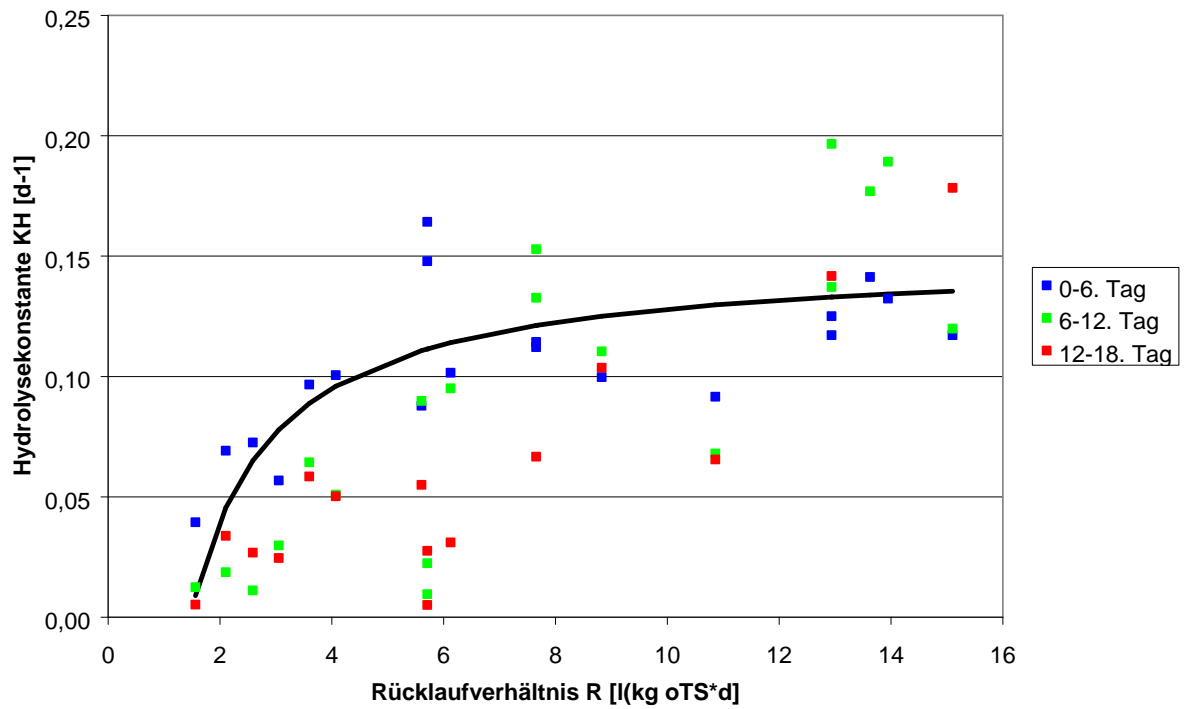


Abbildung A 29: Hydrolysekonstanten sehr gut abbaubare Stoffe (SGA)

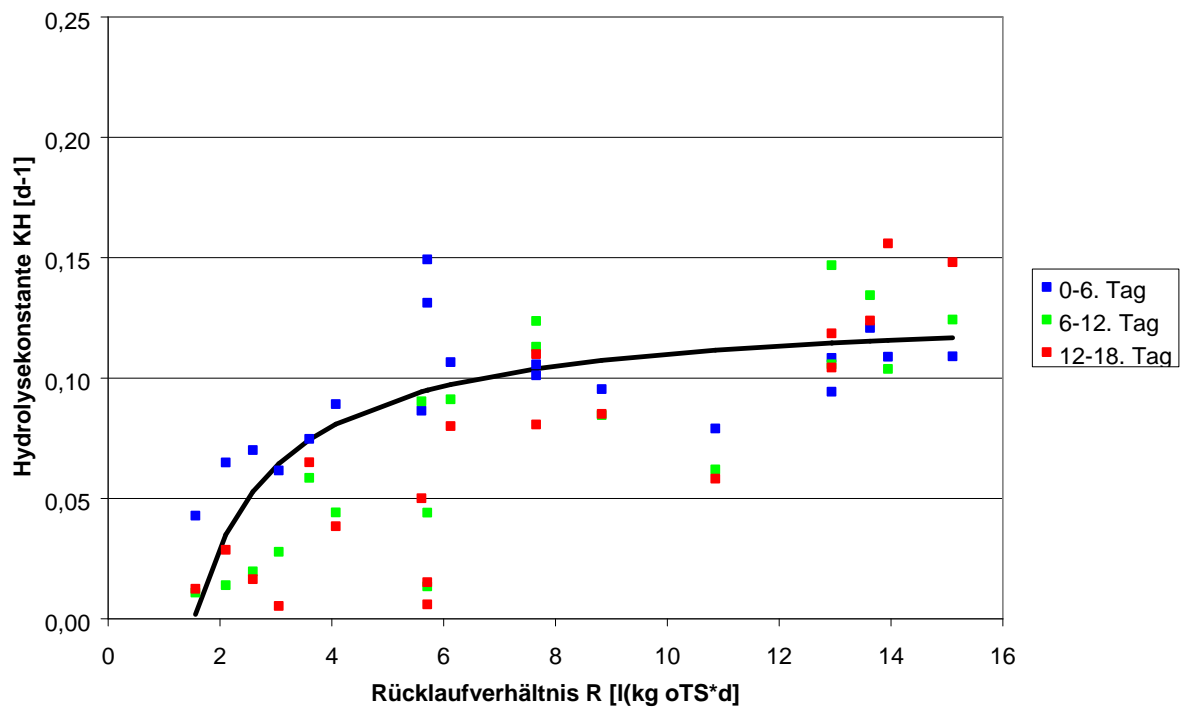


Abbildung A 30: Hydrolysekonstanten gut abbaubare Stoffe (GA)

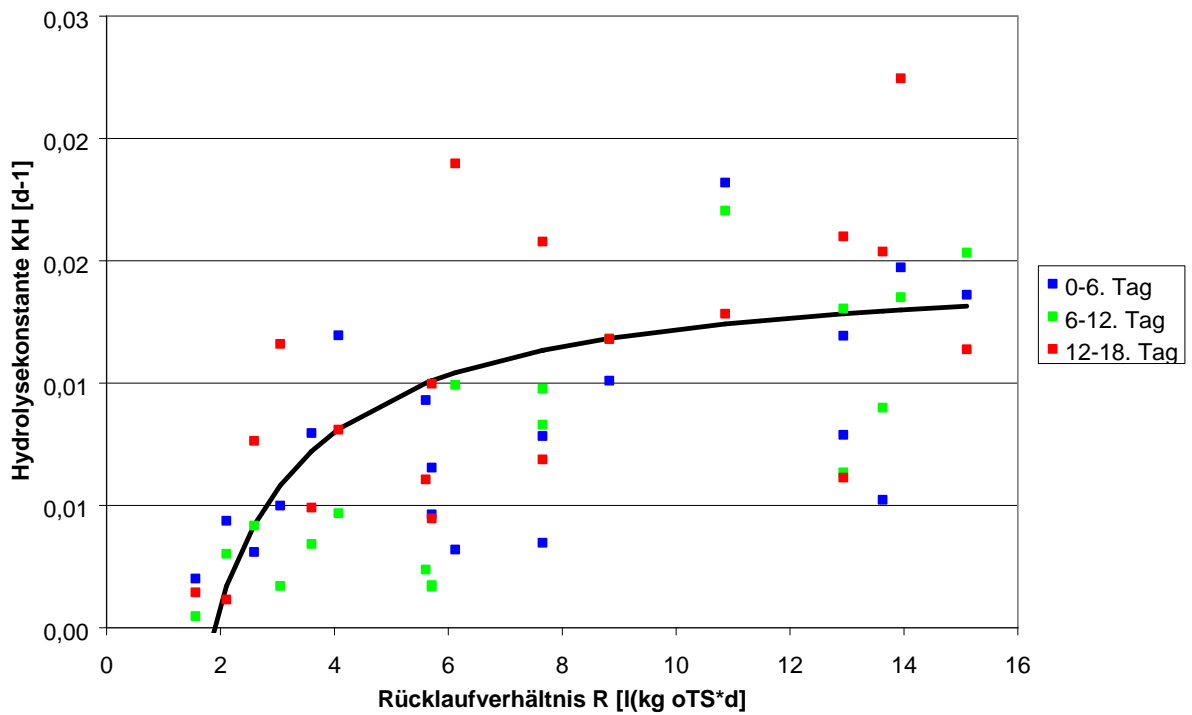


Abbildung A 31: Hydrolysekonstanten mäßig abbaubare Stoffe (MA)

### Hydrolysekonstanten Pseudo-kontinuierliche-Reihenversuchen

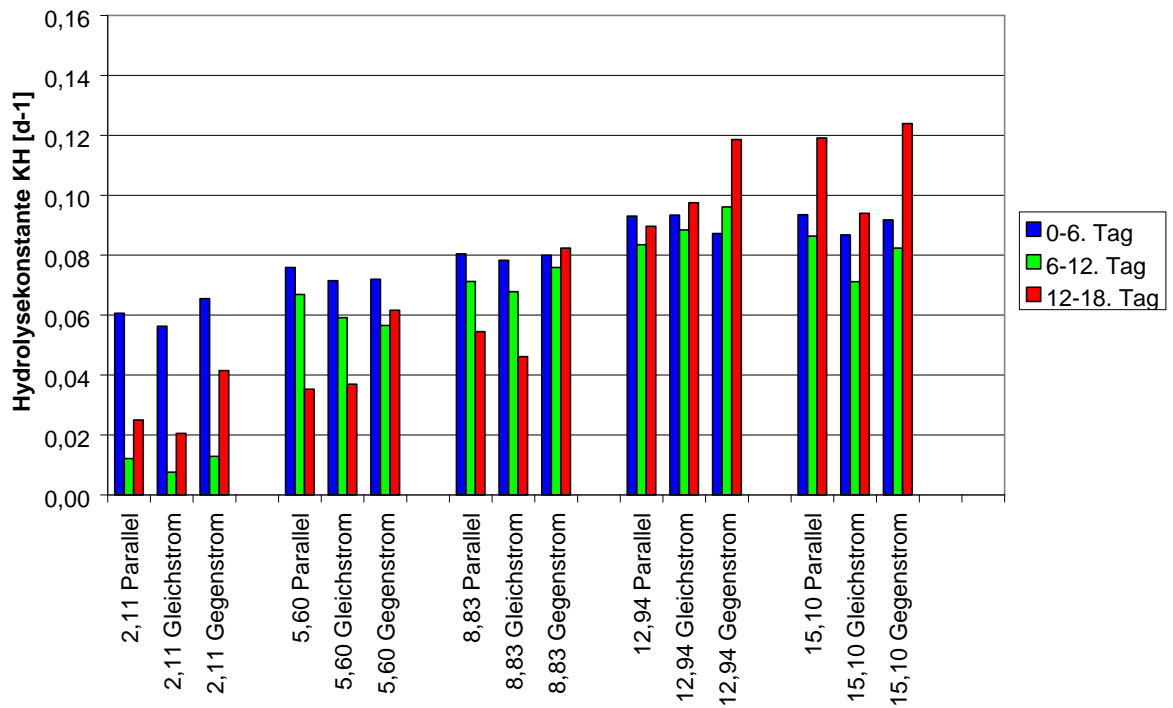


Abbildung A 32: Hydrolysekonstanten organische Stoffe gesamt (oTS<sub>ges.</sub>)

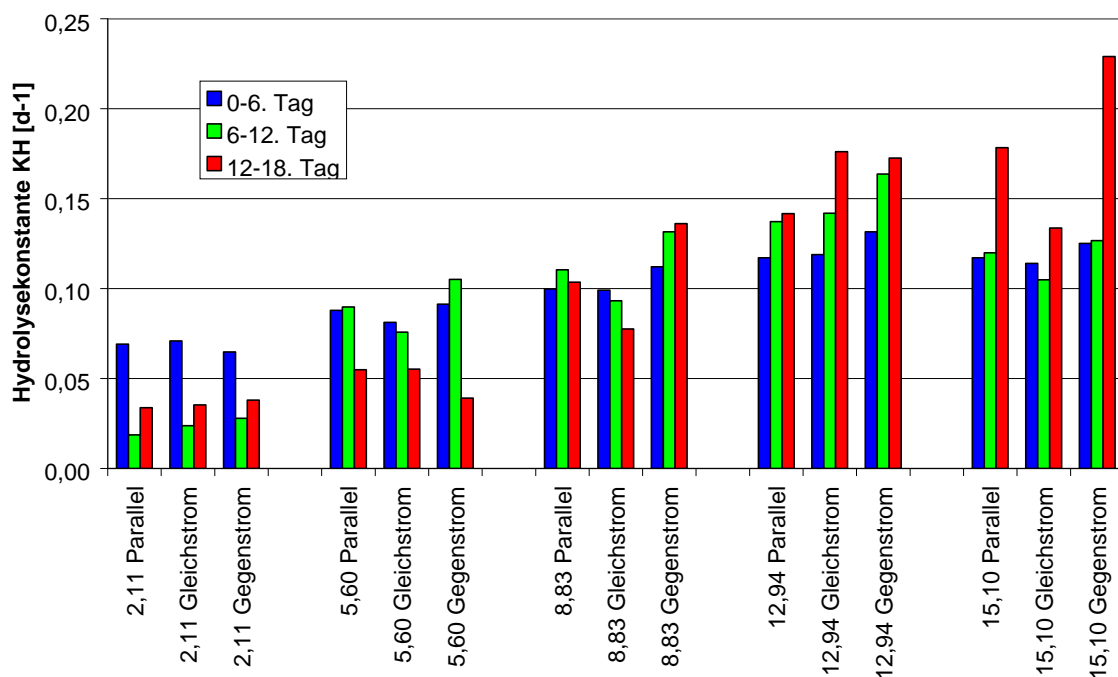


Abbildung A 33: Hydrolysekonstanten sehr gut abbaubare Stoffe (SGA)

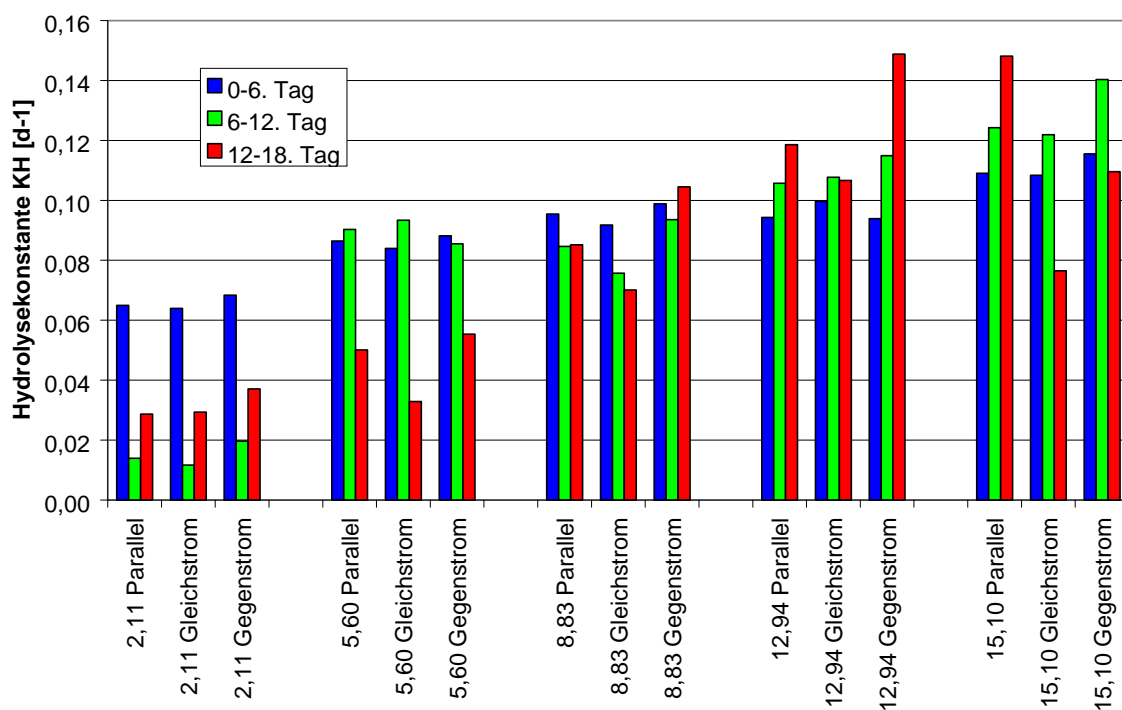


Abbildung A 34: Hydrolysekonstanten gut abbaubare Stoffe (GA)

Hinweis: Abbildung Hydrolysekonstanten mäßig abbaubare Stoffe im Hauptteil.

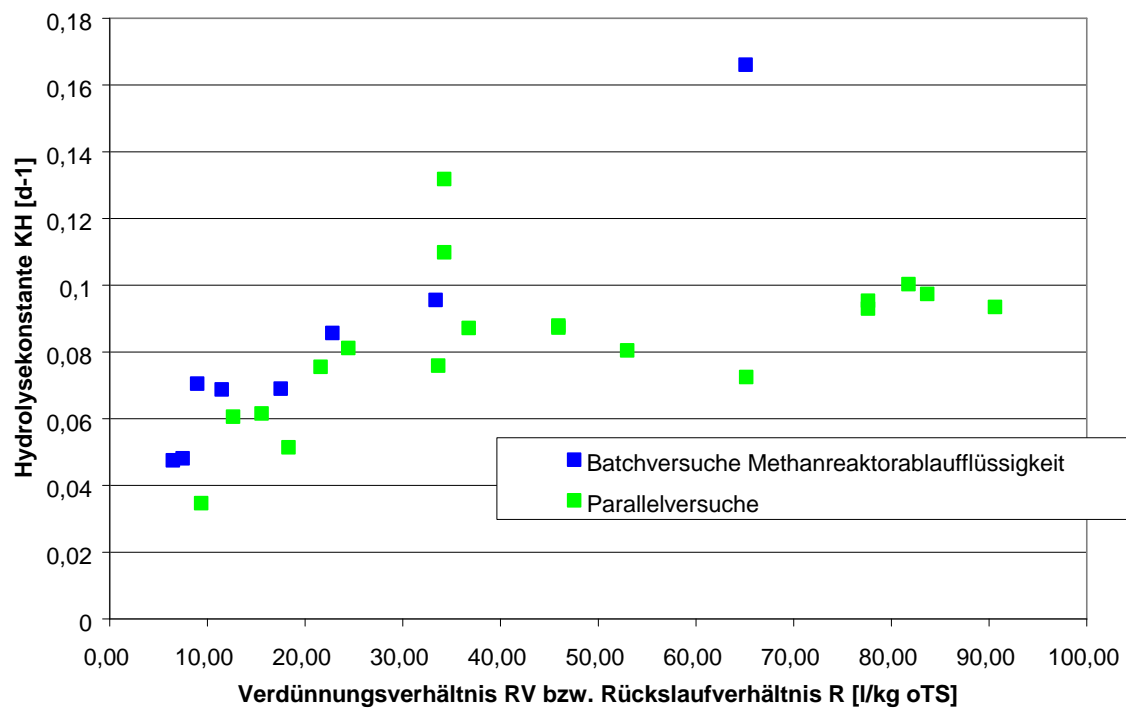


Abbildung A 35: Vergleich der Hydrolysekonstanten aus den Batchversuchen und Parallelversuchen nach 6 d